



elaboration et mise en forme de couches minces
organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application
à l'interconnexion optique

J. Franc

► To cite this version:

J. Franc. élaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application à l'interconnexion optique. Matériaux. Université Jean Monnet - Saint-Etienne, 2007. Français. NNT : . tel-00366957

HAL Id: tel-00366957

<https://theses.hal.science/tel-00366957>

Submitted on 10 Mar 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée à l'Université Jean Monnet de Saint Etienne

Pour obtenir le grade de DOCTEUR EN SCIENCES
Spécialité : Optique

Elaboration et mise en forme de couches minces organo-silicates synthétisées par voie sol-gel : application à l'interconnexion optique

Par

Janyce FRANC

Soutenue le 17 décembre 2007 devant la commission d'examen :

Geneviève CHADEYRON	Maître de conférences, Université de Clermont-Ferrand	Rapporteur
Jean-Claude PLENET	Professeur, Université Lyon 1	Rapporteur
Stéphane PAROLA	Professeur, Université Lyon 1	Président
Amar ZERROUKHI	Professeur, Université de Saint-Etienne	Examineur
Arndt LAST	Docteur, Forschung Zentrum Karlsruhe, Allemagne	Examineur
Nathalie DESTOUCHES	Maître de conférences, Université de Saint Etienne	Co-directrice
Danièle BLANC	Chercheur CNRS, Université de Saint Etienne	Directrice

Thèse préparée au sein du Laboratoire Hubert Curien
UMR 5516

REMERCIEMENTS

Le travail de recherche présenté s'est déroulé au sein du Laboratoire Hubert Curien de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne. Dans un premier temps, je souhaite remercier M. Florent Pigeon, directeur du laboratoire, Aziz Boukenter, responsable du département Optique et Photonique et Olivier Parriaux responsable de la thématique Micro-Nanostructuration dans ce même département, pour m'avoir accueillie durant ces trois années de thèse.

Je remercie Monsieur Stéphane Parola pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le Jury de Thèse.

Monsieur Jean-Claude Plenet et Madame Geneviève Chadeyron ont accepté de rapporter ce travail et cela, avec beaucoup d'attention. Je les remercie pour leurs précieux conseils. J'ai eu la chance de les rencontrer quelques jours avant ma soutenance. J'ai donc pu apprécier l'aisance et l'humour de M. Plenet ainsi que l'optimisme et la gentillesse de Mme Chadeyron qui m'ont permis de relativiser le jour J!

Je remercie également Arndt Last pour avoir fait partie de ce jury de thèse. Merci pour avoir tenu une correspondance en Allemand pendant plusieurs mois (je tenais à m'améliorer!) alors qu'il parle un français parfait!

Merci enfin à Monsieur Amar Zerroukhi de m'avoir fait l'honneur de faire partie de ce jury de thèse et pour nos collaborations passées... et futures j'espère!

Je tiens à remercier Mme Danièle Blanc et Mme Nathalie Destouches pour avoir encadrer ce travail de thèse et pour l'aide apportée à la rédaction de ce manuscrit.

Dans les lignes qui vont suivre je souhaite remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué au bon déroulement de cette thèse dans une ambiance chaleureuse et conviviale! Pour n'oublier personne, il va falloir procéder avec méthode!..

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un Réseau d'Excellence Européen en Micro-Optique (NEMO) . J'ai eu la chance de rencontrer des personnes très sympathiques lors des nombreuses réunions de projet dans les différents laboratoires européens partenaires. Je citerai tout particulièrement Nina Hendrickx de l'université de Gand. Je tiens à la remercier pour notre collaboration scientifique mais aussi pour son humour décalé et sa tendance « commère » qui nous rapproche tant ! Merci aussi à Jürgen et Juha avec qui j'ai pu tester mes nombreuses blagues en version anglaise.

Je remercie Damien Jamon du DIOM pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée lors de la caractérisation ellipsométrique de mes films minces.

L'enseignement a également tenu une place importante dans ma vie de doctorante. Je remercie très sincèrement Gérard Boisset qui m'a donné la chance d'enseigner dans un environnement aussi agréable que l'IUT Mesures Physiques de Saint-Etienne. Je remercie également Joëlle Brun et Odile Hulard pour leur bonne humeur et pour avoir été un excellent public à mes

« show » de 10h. Enfin, ces remerciements n'auraient aucun sens si je ne saluais pas la joyeuse troupe de Chimie :

- Audrey Caleyron et Anne-Sophie Loir « Année 50 », les perles de l'organisation.
- Alain Piot : TS « Trop Sympa ». Merci encore pour ce courriel anonyme de la Saint-Valentin... Je me demande encore qui c'est !
- Francis Vocanson, le plus lyonnais des stéphanois!

Je souhaite remercier tous mes autres collègues (Florence Garrélie, François Goutaland, Christophe Donnet, Mathieu Chabanol, François Mehl, etc.) qui ont fait de mes heures passées à l'IUT de si bons moments.

Je remercie également les irréductibles de la pause café : Gérard Bernaud, Patrick Vincent, Dalila Brahmi, Colette Veillas, Yves Jourlin et Jean-Yves Michalon sans qui je n'aurai pas toujours réussi à me réveiller le matin!

Je salue également les doctorants que j'ai côtoyés durant ma thèse : David Pietroy, Liam Clarke, Maud Foresti, David Réolon, Yannick Bourgin (et son ordinateur) et tout particulièrement Blandine Torteche qui est toujours partante pour un petit moment « Thé-Potins ».

Je citerai également la « Centrale Techno » qui regroupe un trio de choc. Merci à :

- Jean-Claude Pommier ou l'homme aux 5 téléphones !
- Frédéric Celle, toujours partant pour danser la Techtonik !
- Stéphanie Reynaud. Merci pour ta bonne humeur, tes histoires drôles jamais finies, ta disponibilité et ton aide durant ces trois années de thèse!

Je remercie tout particulièrement Emilie Gamet qui fut une collègue de bureau hors pair durant ces trois années : du tout début de cette thèse (on se racontait nos vies au bout de 15 minutes) jusqu'à la fin (oui, elle était là à 3h du mat' pour me soutenir). Sponsorisées par Kleenex, on a fait monter le taux d'humidité de notre bureau plus d'une fois mais c'est toujours pour rigoler dix minutes plus tard ! Je ne peux que lui souhaiter une collègue de bureau aussi sympa que moi pour ces prochaines années !

Je remercie Christophe Hubert pour avoir supporté mes angoisses et mon mauvais caractère à la fin de ma thèse. Fidèle co-pilote, on a traversé la Loire (où je suis chargée de le sociabiliser... c'est pas gagné), la Haute-Loire (on a même failli y rester), et même le puy-de-dôme (il nous aurait fallu des essuies-glaces intérieurs)!

Je souhaite remercier Eric Jeanselme pour toutes les soirées-apéro du dimanche soir. Elles ont donné un sens à ces fins de week-end parfois difficiles à vivre!

Un grand merci à Marie, ma belle-sœur, pour m'avoir aidée à finaliser quelques points importants de mon travail et pour avoir trouvé, cette année, un petit copain comme Thierry qui n'a pas hésité à relire ma thèse dans l'urgence.

Je remercie mes beaux-parents, Catherine et Olivier, pour avoir gardé mon petit monstre, afin de pouvoir finir ce manuscrit dans les temps.

Je n'oublie pas Mamizoux pour son dévouement religieux... Voilà déjà 8 ans que Mamizoux prie pour moi et allume des cierges à chaque moment important de ma vie universitaire (finalement ça marche!).

Je remercie également ma maman, Jocelyne, pour m'avoir toujours encouragée sans jamais vraiment savoir ce que je faisais.

Merci à Even pour son soutien et ses encouragements. Il a su se montrer patient et disponible durant les moments d'enthousiasme et de découragement qui ont jalonné ces trois dernières années. Et enfin, Merci à Elisa pour être la plus jolie des petites filles qu'une maman rêverait d'avoir.

TABLE DES MATIERES

Lexique des abréviations	1
Introduction générale	2
 Partie I	5
Table des illustrations de la partie I	6
Introduction générale de la partie I	9
 Chapitre 1. Les matériaux hybrides organo-minéraux élaborés par voie sol-gel	11
1.1. Le procédé sol-gel	12
1.1.1. Définition et historique	12
1.1.2. Les réactions chimiques	13
1.1.2.1. Hydrolyse et condensation	13
1.1.2.2. Gélification, densification et séchage	14
1.1.3. Les paramètres de synthèse	16
1.1.4. Les potentiels et limitations du procédé	19
1.2. Les matériaux hybrides élaborés par voie sol-gel : Etat de l'Art	21
1.2.1. Définition et généralités	21
1.2.2. Les matériaux hybrides photopolymérisables pour l'optique	23
1.3. Conclusion	24
 Chapitre 2. Développement d'un matériau hybride photo-polymérisable d'indice variable	25
2.1. Le cahier des charges	26
2.2. L'Etat de L'art	27
2.3. La synthèse du matériau initial et du matériau d'indice modulable	29
2.3.1. Historique du matériau	39
2.3.2. Synthèse d'un matériau d'indice variable	32
2.4. Mise en forme et caractérisation du matériau d'indice modulable	34
2.4.1. Caractérisation du matériau d'indice modulable	34
2.4.1.1. Le principe du trempage-retrait	34
2.4.1.2. L'influence de la dilution sur l'épaisseur des films minces	36
2.4.2. La densification par insolation UV	39

2.5. L'étude de la structure du matériau par spectrométrie infrarouge	43
2.5.1. Introduction	43
2.5.2. Les résultats expérimentaux	44
2.5.2.1. Etude du réseau organo-minéral	44
2.5.2.2. Formation du réseau organique	45
2.5.2.3. Les modifications structurales du réseau inorganique	50
2.6 Les propriétés optiques	53
2.7. Conclusion	55
 Chapitre 3. Développement de film épais par voie sol-gel	56
3.1. Le cahier des charges	57
3.2. L'Etat de L'art	57
3.3. La préparation des sols	59
3.3.1. La composition chimique	59
3.3.2. Le contrôle de la viscosité	59
3.4. La mise en forme	64
3.5. La densification des films par voie thermique	66
3.6. La caractérisation	67
3.6.1. Le suivi par IRTF de la structure moléculaire	67
3.6.2. La transmission optique sur le spectre UV-Vis-Proche IR	70
3.6.3. La mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie	71
3.6. Conclusion	73
 Conclusion générale de la partie I	74
Références de la partie I	75
 Partie II	78
Table des illustrations de la partie II	79
Introduction générale de la partie II	83
 Chapitre 4. Le dispositif d'interconnexion optique	85
4.1. Le cahier des charges	86
4.2. Conception du dispositif d'interconnexion optique sur courtes distances	87
4.2.1. Etat de l'art	87
4.2.1.1. Exemples de dispositifs d'interconnexion optique sur courtes distances élaborés au sein du réseau d'excellence en micro-optique (NEMO)	87
4.2.2. Les réseaux de couplage généralités	90
4.3. La description du dispositif d'interconnexion optique développé	91

4.3.1. Le dispositif de couplage découplage associé à un guide d'onde multimode	91
4.3.2. Physique de l'effet résonnant et principe de fonctionnement	93
4.4. La modélisation	99
4.4.1. Le principe du calcul des efficacités diffractées	99
4.4.1.1. Le code de calcul.....	99
4.4.1.2. Les résultats de l'optimisation	103
4.4.2. L'influence des paramètres opto-géométriques de la structure	107
4.5. Conclusion	112
 Chapitre 5. Caractérisation des dispositifs et interprétation des résultats ...	113
5.1. Fabrication et contrôle dimensionnel des dispositifs « TEST » et « GUIDE »	114
5.1.1. Fabrication du dispositif «TEST »	114
5.1.2. Fabrication du dispositif « GUIDE »	116
5.2. Mesure de l'efficacité de couplage-découplage du dispositif.....	118
5.2.1. Le Montage de caractérisation	118
5.2.2. La caractérisation du dispositif « TEST » et interprétation	119
5.2.3. La caractérisation du dispositif « GUIDE» et interprétation	123
 Chapitre 6. Une technique alternative : le dispositif «HYBRIDE »	125
6.1. La microstructuration de couches minces hybrides.....	126
6.1.1. L'état de l'art : microstructuration de films minces hybrides	126
6.1.2. La méthode interférométrique.....	127
6.1.3.L'optimisation des conditions d'insolation interférométrique	131
6.1.4.La caractérisation des réseaux de diffraction	133
6.1.4.1. Le microscope optique	133
6.1.4.2. Le microscope à force atomique.....	133
6.2. La fabrication du dispositif « LHC ».....	135
6.2.1. Le dépôt d'argent	135
6.2.2. Le dépôt de nitrure d'aluminium	136
6.3. Les premiers résultats	140
6.4. Conclusion	142
 Conclusion générale de la partie II	143
Références de la partie II	145
Conclusion générale	147
LES ANNEXES	150
ANNEXE 1. Principe de la spectroscopie infrarouge	151
ANNEXE 2. Principe de la spectroscopie UV-Visible.....	155

ANNEXE 3. La mesure de l'indice de réfraction par la spectroscopie des lignes noires (M-lines)	158
ANNEXE 4. Les propriétés mécaniques des films hybrides	163
ANNEXE 5. Table pour le guide polymère EPOCLAD ($n=1,568$ @ 850 nm)	170
ANNEXE 6. Table pour le guide hybride ($n = 1,529$ @ 850 nm)	173

Lexique des abréviations

AB : Acrylate de Butyle

EN : électronégativité

HOI : Hybride organique-inorganique

I. O. : Interconnexion Optique

LHC : Laboratoire Hubert Curien

LRMP : Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques

MAA : Acide Méthacrylique

MAEA : 2-(methacryloyloxy) ethyl acetylacetone

MAPTMS (ou Si) : Méthacryloxypropyltriméthoxysilane

NEMO : Network of excellence on Micro-Optics

PCRDT : Programme Cadre de Recherche Technologique

TEOS : Tetraethoxysilane

Ti(Oprⁱ)₄ (ou Ti) : Isopropoxyde de titane

UJM : Université Jean Monnet

VCSEL : acronyme anglais de Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser

Zr : Propoxyde de zirconium

Introduction générale

Les liaisons optiques ont des avantages par rapport aux interconnexions électriques qui sont encore majoritairement utilisées aujourd'hui. En particulier, elles permettent une immunité aux parasites et aux interférences électromagnétiques et une consommation électrique réduite par l'absence d'effet Joule. Les liens optiques sur de courtes distances représentent un marché en devenir et peuvent intéresser le domaine de l'informatique (communications entre cartes d'ordinateurs) et de la microélectronique (liaisons optiques inter-puces). Cependant, le développement de communications optiques à faibles distances nécessite encore la mise au point de dispositifs innovants, réalisables à bas coût.

Dans ce contexte, mon travail de thèse porte sur la mise au point de couches minces photopolymérisables élaborées par voie sol-gel et sur les procédés de micro-structuration associés. L'objectif est la fabrication d'éléments micro-optiques (réseaux de diffraction et guides d'ondes) pour des applications aux l'interconnexions optiques. Plus précisément, l'objectif final de ma thèse est de livrer un coupleur à réseaux pour guide d'onde fortement multimode dont l'intérêt et l'originalité sont les suivants :

- L'efficacité théorique de couplage d'un réseau résonnant dans un guide d'ondes très fortement multimodes est proche de 100%, ce qui n'a pas, à notre connaissance été démontré jusqu'ici.
- Compte-tenu des caractéristiques du coupleur à réseau, le potentiel de matériaux organominéraux innovants (et compatibles avec les substrats ou oxydes standard) est démontré pour la fabrication de films d'indice de réfraction et d'épaisseur variables et pour la fabrication de réseaux de diffraction.
- Les technologies de fabrication utilisées sont compatibles avec les technologies planaires : le dispositif se positionne donc comme une alternative aux micro-miroirs réalisés pièce par pièce par ablation laser.

J'expliquerai l'avancée des travaux en dégagant donc deux activités scientifiques principales.

- **Les matériaux hybrides organo-minéraux élaborés par voie sol-gel**

La synthèse par voie sol-gel se fait à température ambiante, ce qui permet d'introduire des groupements organiques fonctionnels au sein d'une matrice inorganique et de mettre en œuvre une nouvelle classe de matériaux ayant des propriétés intermédiaires entre celles des polymères (fonctionnalité, mise en forme, souplesse) et celles des verres (dureté, transparence, stabilité chimique et thermique). Ces matériaux hybrides organiques-inorganiques sont compatibles avec les technologies de mise en forme standard (dépôt de couches minces et micro-structuration de surface) qui permettent d'aboutir à la réalisation de dispositifs opérationnels. Moins étudiés que les matériaux polymères auxquels ils s'apparentent, les hybrides peuvent apporter des réponses pour la réalisation de dispositifs optiques. La synthèse de matériaux d'indice de réfraction modulable (typiquement entre 1,48 et 1,6) pouvant être déposés sous forme de couches minces d'épaisseur variable (typiquement entre quelques centaines de nanomètres et quelques dizaines de microns) ainsi que la fabrication de reliefs de surface en peu d'étapes technologiques (sans étape de gravure) sont le premier objectifs de cette thèse.

- **Conception et réalisation d'un dispositif de couplage-découplage à réseaux pour l'interconnexion optique à courtes distances.**

Le développement de dispositifs optiques de couplage efficaces et faciles à mettre en œuvre représente un enjeu clé pour le passage au tout optique dans les systèmes d'interconnexion à courtes distances (quelques dizaines de centimètres au plus). Si les réseaux de diffraction ont déjà fait l'objet d'études en tant que moyens de couplage d'ondes d'espace libre vers des guides d'ondes monomodes [78-79], , ils n'ont pas encore prouvés leur efficacité pour le couplage dans des guides multimodes. Or leur fabrication offre l'avantage d'être parfaitement compatible avec les technologies de fabrication planaire utilisées dans l'industrie à l'échelle des cartes de circuits imprimés. La conception et la fabrication de réseaux résonnants est la « spécialité » de l'équipe dirigée par le Professeur Olivier Parriaux. Le fonctionnement de ces réseaux repose sur l'association d'une modulation périodique de surface et un guide d'ondes. Ils sont en général relativement facile à fabriquer car la profondeur de la modulation reste faible devant la période et permettent d'atteindre des efficacités de diffraction dans un ordre proche de 100%. Ils ont été jusqu'à présents utilisés dans des capteurs biologiques ou de déplacement ainsi que pour le contrôle d'émission laser (polarisation et longueur d'ondes). La démonstration de leur efficacité pour le couplage de lumière dans un guide multimode est le second enjeu de ce travail.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le réseau d'excellence NEMO (Network of Excellence in Micro-Optics) du 6^{ème} PCRDТ européen (Programme Cadre de Recherche Technologique) qui a débuté le 1^{er} Septembre 2004. Ce réseau vise à structurer, au niveau européen, les activités dans le domaine des dispositifs optiques à l'échelle micrométrique et submicrométrique en mettant à la disposition de la communauté scientifique et industrielle des moyens de modélisation, de fabrication et de caractérisation. Il m'a permis de bénéficier d'un environnement international et de participer à des rencontres régulières avec les différents laboratoires et centres de recherche. Ma thèse s'est appuyée sur la participation à deux groupes de travail (Workpackages) :

- Prototypage et Réplication dans lequel mes activités concernant l'élaboration et la micro-structuration de matériaux hybrides organiques-inorganiques étaient inscrites,
- Interconnexions optiques dans lequel un coupleur à réseaux résonnants a été proposé pour la transmission de lumière sur de courtes distances, comme alternative aux dispositifs développés par nos partenaires.

Les partenariats avec d'autres laboratoires appartenant ou non au réseau d'excellence ont été essentiels à la réalisation de mon projet, dans le domaine de la conception des dispositifs, des matériaux, des procédés et de la mesure. Je citerai le Forschung Zentrum Karlsruhe en Allemagne et tout particulièrement le Dr Arndt Last avec qui j'ai collaboré pendant son séjour de 6 mois en France, aussi bien sur la partie matériau que sur la partie dispositif optique. Des relations particulièrement étroites ont également été entretenues avec l'Université de Gent en Belgique pour les applications à l'interconnexion optique. Enfin les modifications du matériau ont été faites avec la coopération des polyméristes du Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques (LRMP) de l'Université Jean Monnet (UJM) à Saint-Etienne.

Partie I

Les matériaux hybrides organo-minéraux élaborés par voie sol-gel

TABLE DES ILLUSTRATIONS DE LA PARTIE I

LES FIGURES :

[1]	Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage	15
[2]	Influence de la catalyse sur la formation d'un gel inorganique	19
[3]	Synthèse d'un matériau hybride à partir d'un précurseur organo-métallique stable	22
[4]	Pré-hydrolyse du tri-méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS)	30
[5]	Stabilisation de l'isopropoxyde de titane par l'acide méthacrylique avec formation d'isopropanol	31
[6]	Schéma de synthèse du matériau hybride élaboré au laboratoire	32
[7]	Tautomérisme céto-énolique	33
[8]	Schéma de principe du dispositif de trempage-retrait	35
[9]	Détail des mouvements du sol lors du trempage-retrait	36
[10]	Machine de trempage-retrait disponible au Laboratoire Hubert Curien	37
[11]	Vitesse de la machine de tirage en fonction de la tension appliquée au moteur	37
[12]	Epaisseur des couches en fonction de la vitesse de tirage pour différentes dilutions du sol	38
[13]	Réactions de photo-dissociation du photoamorceur irgacure 651	40
[14]	Propagation en chaîne à partir d'un radical provenant de la photo-dissociation de l'irgacure 651	41
[15]	Spectre d'absorption du photo-amorceur IRGACURE 651	42
[16]	Spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure à haute pression utilisée	42
[17]	Nano-composite élaboré par voie sol-gel	43
[18]	Spectres Infrarouge illustrant la complexation du $Ti(Opr^i)_4$ après 5 et 60 minutes	44
[19]	Variation d'intensité de la bande à 1634 cm^{-1} pour un sol hybride réalisé avec de l'acide méthacrylique (MAA) pour complexer le $Ti(Opr^i)_4$	46
[20]	Spectres infrarouges de composition Si :Ti :MAEA de 10 :4 :2 avant et après un traitement UV (30 min. à 600 mW/cm^2)	47
[21]	Variation d'intensité du pic $CH=C$ à 816 cm^{-1} sous insolation (600 mW/cm^2) qui est la référence prise pour les solutions avec le MAEA	47
[22]	Déplacement de la bande d'absorption de la fonction carbonyle	48
[23]	Influence de la concentration en $Ti(Opr^i)_4$ sur la cinétique de photo polymérisation	49

[24]	Photopolymérisation du film hybride Si :Ti :MAEA de proportion molaire 10 :12 :6 à différentes densités de puissance (130 mW/cm ² et 600 mW/cm ²)	50
[25]	Spectre infrarouge de la composition 10 :4 :2 montrant les changements structuraux avant et après polymérisation (30 min à 600 mW/cm ²)	51
[26]	Spectres d'absorption infrarouges de deux composition molaire 10 :4 :2 et 10 :12 :6 après 30 minutes d'un traitement UV	52
[27]	Les spectres UV-Vis-NIR de films hybrides pour différentes concentrations de Ti(Opr ⁱ) ₄ et différents agents chélatants MAEA et MAA (le substrat de quartz est pris comme référence)	54
[28]	Variation de l'indice de réfraction en fonction de la quantité de Ti(Opr ⁱ) ₄ pour deux agents chélatants MAA et MAEA	55
[29]	Détail d'une surface rugueuse d'un échantillon fait avec un sol évaporé 1 h à 60°C	60
[30]	Photographie du Rhéomètre « Rhéostress » utilisé	61
[31]	Schéma d'un rhéomètre cône-plan	61
[32]	Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement	62
[33]	Evolution de la viscosité de la solution épaissie de SiZr4et SiZr4AB en fonction du temps sous une vitesse de rotation imposée de 200 s ⁻¹	63
[34]	Dispositif de Spin-Coating	64
[35]	Evolution de l'épaisseur des films épais en fonction de la vitesse de rotation de la tournette	65
[36]	Schéma du traitement effectué pour densifier les couches épaisses	66
[37]	Rampe de traitement thermique réalisé pour densifier les films épais	67
[38]	Spectres infrarouges d'un film SiZr4 10 :4 à partir de la solution épaissie (gras) et à partir de la solution non épaissie	68
[39]	Zoom sur la gamme de nombre d'ondes 1300-400 cm ⁻¹	69
[40]	Etude de la polymérisation du réseau organique grâce à la bande à 816cm ⁻¹	70
[41]	Spectre UV-Visible de la transmittance d'un film épais densifié	71
[42]	Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon	72

LES TABLEAUX

Tableau 1. Valeurs des électronégativités de différents métaux intervenant dans les précurseurs d'alkoxyde de métaux du procédé sol-gel	17
Tableau 2. Cahier des charges pour la réalisation de matériaux hybrides d'indice modulable	26
Tableau 3. Etat de l'art sur les films hybrides d'indices variables	29
Tableau 4. Récapitulatif des bandes importantes pour l'interprétation des spectres infrarouges	45
Tableau 5. Cahier des charges pour la réalisation de films épais élaborés par voie sol-gel	57
Tableau 6. Récapitulatif de l'état de l'art sur les films épais élaborés par voie sol-gel	58
Tableau 7. Mesure de la viscosité du sol SiZr_4 après la phase d'épaississement	63

Introduction générale de la partie I

Le verre minéral a longtemps été le matériau de référence pour les domaines de l'optique et de la photonique (lentilles d'objectifs, fibres optiques, réseaux de Bragg, etc.) du fait de sa transparence sur une large gamme spectrale (UV-visible-proche IR) et de son excellent état de surface. L'obtention du verre nécessite des températures de l'ordre de 1200 à 1800°C correspondant à la température de fusion de la silice (selon la pureté de cette dernière). La recherche de voies alternatives pour produire des verres purement minéraux a conduit au développement d'une nouvelle technique de synthèse appelée le procédé sol-gel. Il permet l'obtention à basse température d'une structure désordonnée similaire à celle du verre. Outre sa facilité de mise en œuvre, ce procédé fait appel à des précurseurs de grande pureté et ouvre la voie à l'élaboration de verres minéraux inaccessibles par les techniques conventionnelles mais aussi à des matériaux hybrides organiques-inorganiques. Dans ce chapitre, nous traitons de la synthèse, de la mise en forme et du potentiel des matériaux hybrides organiques-inorganiques (HOI) pour la fabrication de certains éléments micro-optiques : réseaux de diffraction et guides d'ondes pour des applications d'interconnexions optiques (I.O.). A ce jour, les principaux matériaux utilisés pour les I.O. sont les semi-conducteurs cependant on note des besoins importants en nouveaux matériaux et procédés à des prix compétitifs. BCC Research, compagnie nord américaine spécialisée dans l'analyse de marché des technologies avancées, a publié en 2006 un rapport intitulé « Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass » [1] qui prévoit une nette augmentation du marché mondial de produits utilisant les technologies sol-gel d'ici les 5 prochaines années (1 milliard de dollars en 2006 à 1,4 milliard en 2011). Les principaux champs mentionnés sont les matériaux de structures (à propriétés mécaniques spécifiques) et les applications électriques ou optiques. Ces deux derniers domaines, plus récents, sont ceux pour lesquelles la plus forte croissance des marchés est attendue. Concernant le domaine de l'optique, les matériaux hybrides sont de bons candidats pour la réalisation de films de haute qualité et en conséquence pour la réalisation d'éléments intégrés actifs ou passifs.

Ce chapitre se divisera en trois parties :

La première partie intitulée « Les matériaux hybrides organo-minéraux élaborés par voie sol-gel » débutera par la définition et un bref historique du procédé sol-gel. Nous introduirons les réactions d'amorçage du procédé (l'hydrolyse et la condensation) jusqu'à la gélification du sol, sa densification et son séchage. Les paramètres de synthèse seront détaillés pour souligner le rôle déterminant de chaque étape d'élaboration. Les potentiels et inconvénients du procédé par rapport à d'autres techniques employées dans le domaine de l'optique seront exposés et nous verrons pourquoi les propriétés modulables des matériaux obtenus sont prometteuses pour l'avenir. Nous finirons cette première partie par une revue des principales applications des hybrides dans le domaine de l'optique.

Le deuxième chapitre « Développement d'un matériau hybride d'indice modulable » commencera par un état de l'art des matériaux organiques-inorganiques de « haut » indice de réfraction. Nous présenterons le cahier des charges avant de mettre l'accent sur la synthèse du matériau mis au point au Laboratoire Hubert Curien (LHC). Nous étudierons sa structure moléculaire à partir d'une caractérisation infrarouge et ses propriétés optiques, en particulier les indices de réfraction atteints et la transmission dans le visible et le proche Infrarouge.

La troisième partie « Développement de films épais élaborés par voie sol-gel » pour la fabrication de guides d'ondes multimodes décrira l'élaboration de couches d'épaisseur proche de 50 μm , qui conservent des propriétés optiques et mécaniques acceptables pour des applications à l'optique. A ce jour, il existe peu de travaux scientifiques dans ce domaine. A partir d'une recherche bibliographique, nous présenterons l'état de l'art sur les films épais élaborés par voie sol-gel, suivi par le cahier des charges et la description du mode opératoire élaboré au sein du LHC. Une étude rhéologique sera menée afin de mettre en évidence la viscosité et les propriétés du sol. Une caractérisation par spectroscopie infrarouge permet le suivi de la structure moléculaire lors de la phase d'épaississement du sol et la spectroscopie UV-visible vérifie la transparence du film dans le visible et le proche Infrarouge.

Chapitre 1. Les matériaux hybrides organo-minéraux élaborés par voie sol-gel

I.1. Le procédé sol-gel	12
I.1.1. Définition et historique.....	12
I.1.2. Les réactions chimiques	13
I.1.2.1. Hydrolyse et condensation	13
I.1.2.2. Gélification, densification et séchage	14
I.1.3. Les paramètres de synthèse	16
I.1.4. Les potentiels et limitations du procédé	19
I.2. Les matériaux hybrides élaborés par voie sol-gel : Etat de l'Art	21
I.2.1. Définition et généralités	21
I.2.2. Les matériaux hybrides photopolymérisables pour l'optique	23
I.3. Conclusion	24

1. Le procédé sol-gel

1.1. Définition et historique

En guise de définition du procédé sol-gel, voici un extrait d'un discours que Jacques Livage, l'un des principaux initiateurs de la chimie douce, adressa à l'Académie des Sciences le 17 juin 2002 [2] : « ... *L'élaboration de nos matériaux nécessite des températures dépassant souvent les mille degrés. Les lois de la cinétique et de la thermodynamique nous l'imposent, mais est-ce une fatalité? Je ne le pense pas, car l'observation de la nature montre que le vivant a su développer des stratégies qui lui permettent d'élaborer ses propres matériaux dans des conditions beaucoup plus douces. Serons-nous capable de concurrencer des micro-organismes tels que les diatomées que l'on trouve dans le plancton marin ? Ces protistes produisent chaque année plus de verre que l'ensemble de nos industries verrières. (...) Pour développer cette nouvelle chimie du solide, nous avons simplement étendu au monde minéral, les techniques de polymérisation organique utilisées pour la fabrication des matières plastiques. Le réseau solide se forme par condensation de précurseurs moléculaires en solution et non plus par chauffage d'un mélange de solides pulvérulents. Ces nouveaux procédés, connus sous le nom de « procédé sol-gel » permettent d'élaborer nos matériaux directement à partir d'un bécher à température ambiante et non plus d'un creuset à 1000 °C. Une nouvelle science de la « matière condensée » est née dont les retombées industrielles sont déjà importantes : revêtement d'oxyde de titane pour vitrages antireflet, fibres d'alumine pour les tuiles de la navette Columbia, microsphères de silice pour la réalisation de membranes d'ultrafiltration ». Plus intéressant encore, la chimie douce permet de réconcilier la chimie organique et la chimie minérale en synthétisant des hybrides organo-minéraux. Ces matériaux totalement originaux, sont de véritables nanocomposites dans lesquels les composantes organique et minérale sont mélangées à l'échelle moléculaire. Ils couvrent toute la gamme allant du verre cassant au polymère plastique. Parfaitement transparents, ils présentent des propriétés optiques remarquables qui associent la fragilité des pigments organiques à la dureté du verre. On les retrouve aujourd'hui dans de nombreux dispositifs optiques: lasers à colorants, écrans luminescents, vernis photochromes et même dans la restauration des mosaïques de la cathédrale de Prague...»*

Historiquement, la synthèse de gels polysilicates à partir de précurseurs alkoxydes suit de près la première préparation de tetrachlorure de silice (SiCl_4) en 1824 [3]. En 1845, un chimiste français, J.J. Ebelmen [4], fit réagir le SiCl_4 avec l'éthanol pour former le tetraethoxysilane (TEOS), l'un des précurseurs couramment utilisé de nos jours lors de la synthèse de matériaux par voie sol-gel. Ses publications [3] décrivent l'hydrolyse du TEOS pour élaborer des silicates. Dans les années 1850, Mendeleïev propose l'explication suivante : l'hydrolyse de SiCl_4 engendre $\text{Si}(\text{OH})_4$ qui subit des réactions répétées de condensation pour former des polysiloxanes de haute densité moléculaire. Le

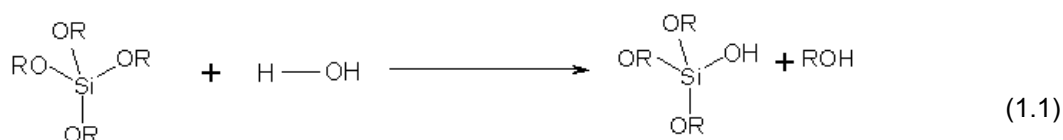
procédé « sol-gel » est alors rationalisé, mais il a fallu attendre près d'un siècle pour qu'il soit repris et utilisé par l'industrie verrière. Le premier brevet basé sur la technologie « sol-gel » a été déposé en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs [4]. Beaucoup d'autres produits ont suivi comme des revêtements anti-reflets (Essilor, Thalès), des vitrages auto-nettoyants (Philips, Saint-Gobain), des revêtements résistants à la rayure ou à la corrosion (Ford, Toyota, Honda, EADS). Ainsi, le procédé sol-gel a connu un essor considérable qui s'étend encore dans plusieurs domaines comme les céramiques, les biomatériaux ou encore les hybrides organiques-inorganiques...

1.2. Les réactions chimiques

1.2.1. Hydrolyse et condensation

Bien que ce travail de thèse concerne les matériaux hybrides organo-minéraux de type silicate modifié (Si-Ti ou Si-Zr), les mécanismes de base du procédé sol-gel sont décrits ci-dessous. Nous avons choisi le cas plus simple de la silice. Les précurseurs moléculaires utilisés dans le procédé sol-gel sont généralement des alkoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_x$ où M est un métal et R est un groupement organique alkyl C_xH_{2x+1} [5]. La chimie du sol-gel s'apparente à une polymérisation inorganique de précurseurs liquides qui fait intervenir deux types de réactions : l'hydrolyse et la condensation. Bien que décrits successivement ci-dessous, ces deux mécanismes ont lieu simultanément dans la solution.

Le procédé s'amorce par une réaction d'hydrolyse qui agit sur les groupements alkoxy (OR) du précurseur et engendre une fonction réactive Si-OH.



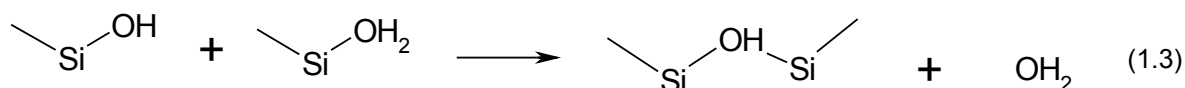
La condensation est une étape de propagation, pendant laquelle les monomères hydrolysés forment un réseau polymérique inorganique qui peut se faire soit par ololation (formation de pont hydroxo) soit par oxolation (formation de pont oxo) suivant le cation et le milieu réactionnel considérés.

L'oxolation:



L'oxolation est une réaction de substitution nucléophile qui se produit lors de l'élimination de H₂O ou de ROH. Généralement, si le rapport stœchiométrique d'hydrolyse est $H = H_2O/M < 2$ la condensation alcoolique est favorisée alors que la condensation de l'eau est privilégiée lorsque ce rapport H est supérieur à 2 [6].

L'olation :



L'olation est une réaction d'addition nucléophile qui peut se produire lorsque la coordinence de l'atome métallique central n'est pas satisfaite. Le ligand OH joue le rôle de groupe entrant dans la réaction de substitution nucléophile et ne subit qu'un changement de coordinence en passant de la situation de ligand terminal dans un monomère à celle de ligand pontant dans une espèce condensée [7]. L'olation n'a pas besoin d'un transfert de proton ou du départ d'un groupement (ROH ou HOH). En l'absence de facteurs particuliers (présence de ligands fortement complexants, effet stérique...), la réaction d'olation est en général très rapide, bien plus que la réaction d'oxolation [3,7,8].

L'hydrolyse se produit grâce à une attaque nucléophile de l'atome de silicium par l'oxygène contenu dans l'eau (réaction 1.1.). Plus exactement, la réaction permet la liaison d'un groupe alkoxyde (OR) avec un groupe hydroxyle (OH). Les réactions de condensation impliquant les groupes silanol produisent des ponts siloxanes (Si-O-Si) plus le sous-produit alcool (R-OH) ou eau (H₂O). Ces réactions se poursuivent jusqu'à la disparition des groupements OH ou OR. Dans la plupart des situations, la condensation intervient avant que l'hydrolyse soit complète. Parce que l'eau et les alcoxysilanes ne sont pas miscibles, un solvant, généralement de l'alcool, est utilisé en tant qu'agent d'homogénéisation. Cependant, les gels peuvent être fabriqués à partir d'un mélange d'eau et d'alkoxyde sans ajout de solvant, l'alcool libéré par le sous-produit de la réaction de condensation étant alors suffisant à l'homogénéisation de la solution [3]. Dans le cas le plus couramment rencontré des précurseurs de silice, les réactions d'hydrolyse et de condensation assurent la croissance de briques tétraédriques autour des atomes de silicium. Ces briques vont ensuite s'agréger suivant une cinétique contrôlée par les paramètres de synthèse décrits plus loin (nature des précurseurs, pH, température...), pour former des particules de taille variable (sub-nanométrique à quelques centaines de nanomètres) et plus ou moins ramifiées.

1.2.2. Gélification, densification et séchage

La formation du gel résulte de l'aggrégation des particules ou des chaînes polymériques qui forment un réseau solide poreux emprisonnant encore du solvant. A ce stade, les réactions chimiques se poursuivent en modifiant la structure poreuse du matériau. Afin de stabiliser le milieu, il est

nécessaire de le sécher et éventuellement de le densifier pour éliminer les pores. Le procédé de séchage d'un matériau poreux est très délicat, particulièrement si l'on veut fabriquer des échantillons massifs ou des couches relativement épaisses ($>1 \mu\text{m}$). En effet, cette étape s'accompagne d'un retrait du matériau lors de l'évaporation des solvants présents dans les pores et de la création de nouvelles liaisons covalentes. En se rigidifiant, la structure ne supporte pas nécessairement les fortes tensions internes et le matériau peut se fissurer. Le procédé de séchage d'un matériau poreux peut être divisé en plusieurs étapes. En un premier temps, le retrait du matériau est égal au volume de liquide évaporé. La deuxième étape commence lorsque le « corps » devient trop rigide pour rétrécir davantage. Le taux d'évaporation diminue mais le mécanisme se poursuit dans le volume sous l'effet de la pression capillaire [3]. Le type de séchage influence significativement la structure du matériau final. Deux voies principales sont mentionnées ci-dessous et définies dans la figure 1 :

- Les « aérogels » résultent d'un séchage supercritique. La phase de séchage est exécutée dans une autoclave qui permet de surpasser le point critique (P_c , T_c) du solvant présent dans les pores (il n'y a alors plus de distinction entre les phases liquide et vapeur. L'aérogel occupe à peu près le même volume que le gel humide et a une structure extrêmement poreuse constituée de branches de silice connectées aléatoirement [9].
- Les xérogels sont au contraire des gels séchés à température proche de l'ambiante et sous une pression atmosphérique. Le volume du matériau sec est en général bien inférieur au volume du gel humide.

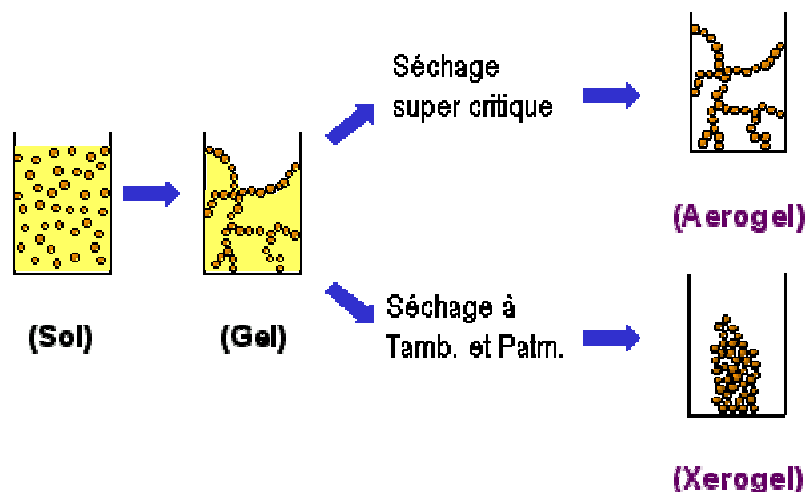


Figure 1. Développement de matériau de propriétés distinctes par différentes méthodes de séchage

Dans le cas particulier des couches minces sur lequel porte ce travail, la phase de séchage commence pendant le dépôt. Il y a alors compétition entre les phénomènes d'évaporation qui ont tendance à densifier le film et les réactions de condensation qui se poursuivent et augmentent la rigidité du matériau (et s'opposent à la densification). Ainsi le degré de porosité du film dépendra des taux relatifs d'évaporation et de condensation qui peuvent être contrôlés par des paramètres de synthèse décrits ci-dessous (nature plus ou moins ramifiée des précurseurs, pH et le taux d'évaporation des solvants). D'une manière générale, le séchage des films inorganiques « très » minces (d'épaisseur inférieure à 0,5 μm) n'est pas trop problématique. Par contre, les couches d'oxydes d'épaisseur supérieure à 1 μm se fissurent presque systématiquement lors du séchage du fait des tensions internes et des contraintes dues au substrat. Comme nous le verrons dans la suite, les matériaux hybrides organiques-inorganiques peuvent cependant être déposés en couches épaisses de quelques dizaines de microns grâce à la souplesse de la composante organique.

1.3. Les paramètres de synthèse

Les paramètres de synthèse jouent un rôle important sur la cinétique des réactions chimiques, mais aussi sur la morphologie des matériaux élaborés par voie sol-gel (figure 2). Ces paramètres sont de deux types :

TYPE INTERNE : La réactivité de l'alkoxyde métallique au cours des réactions d'hydrolyse dépend à la fois de l'encombrement stérique du groupement alkoxy et de la nature du métal.

La nature du groupe alkyl ($-\text{C}_n\text{H}_{2n}$) influence la vitesse des réactions d'hydrolyse et de condensation. Divers auteurs ont observé que lorsque l'encombrement stérique du groupe alkyl augmente, l'hydrolyse devient plus lente. En général la coordinence du métal diminue lorsque l'encombrement (taille et ramification) de la chaîne alkyle augmente [3].

La nature du métal de l'alkoxyde précurseur : On distingue les métaux de transition (Ti, Zr, Ta) et le silicium. Le silicium est plus électronégatif que les autres métaux, par conséquent les liaisons seront de natures différentes. De façon général, les liaisons entre atomes d'électronégativités (EN) voisines sont covalentes, tandis qu'elles sont polaires lorsque les EN diffèrent de moins de 2 unités et ioniques avec un écart de plus de 2 unités. Lorsqu'un atome de carbone (EN=2,5) par exemple est lié à un atome plus électronégatif comme l'oxygène (EN=3,5) la liaison formée est polarisée ; si bien que celui-ci est porteur d'une charge partielle (δ^+) alors que l'atome électronégatif est porteur d'une charge partielle (δ^-). Inversement, si l'atome de carbone est lié à un atome métallique moins électronégatif, le carbone aura une charge (δ^-) alors que le métal aura une charge (δ^+). Ces effets inductifs jouent un grand rôle dans la compréhension de la réactivité chimique des métaux précurseurs utilisés.

Eléments	Ti	Zr	Ta	Si
Electronégativité	1,5	1,3	1,5	2

Tableau 1. Valeurs des électronégativités de différents métaux intervenant dans les précurseurs d'alkoxyde de métaux du procédé sol-gel.

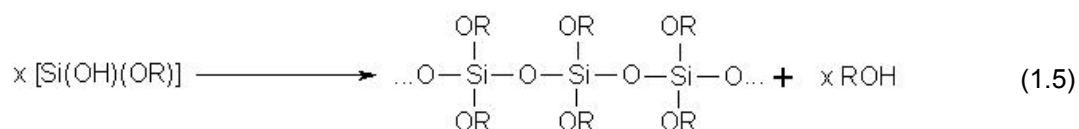
TYPE EXTERNE :

La catalyse : La catalyse acide ou basique, par adaptation du pH de l'eau d'hydrolyse, permet de contrôler la cinétique des réactions et la morphologie des produits obtenus (figure 2). Les concentrations en acide ou base peuvent être comprises entre 0,01M et 7M [3]. Un pH acide entraîne une accélération de l'hydrolyse et conduit à la libération rapide des monomères M-OH formant des particules peu ramifiées et des polymères linéaires. Si le pH est basique, la condensation est favorisée et les monomères sont libérés progressivement laissant le temps de former des espèces très ramifiées et des particules colloïdales denses.

La fraction molaire d'eau : L'hydrolyse influe sur les étapes de condensation puis de gélification et/ou de précipitation éventuelle qui arrive lorsqu'une quantité importante de -OH liés au métal bloque la polymérisation. Le rapport molaire H₂O:Si (notée H) peut varier d'environ 0,5 à plus de 25 [3], suivant le produit silicaté attendu. On distingue trois domaines qui permettront de contrôler les réactions de condensation qui suivent :

$H < 1$: la condensation sera gouvernée par des réactions d'alcoxolation et dans de rares cas des réactions d'olation. On obtient par conséquent un réseau quasiment infini. La gélification ou la précipitation ne peut avoir lieu tant que l'hydrolyse reste contrôlée car il n'y a pas d'excès d'eau.

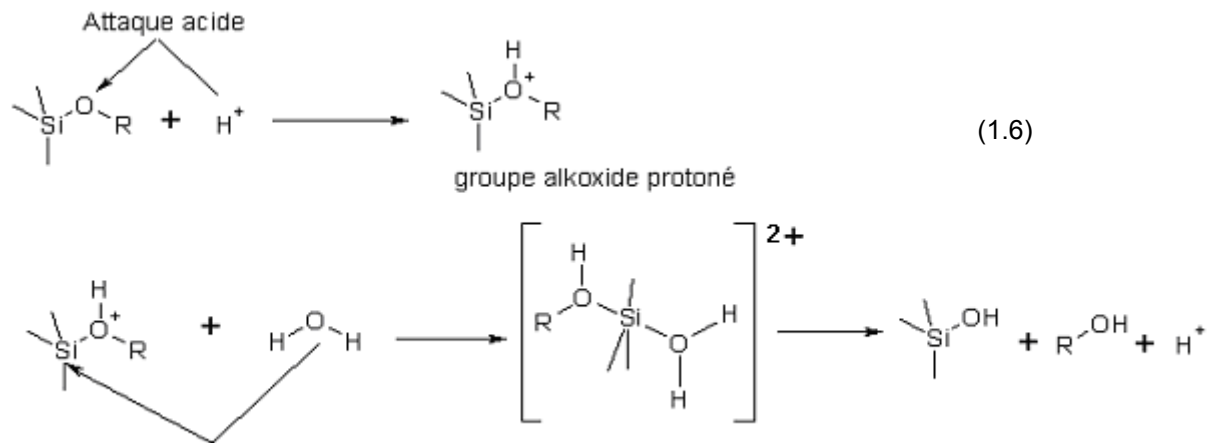
$1 < H < N$ (où N est le nombre de coordinence possible autour de l'élément métallique). Dans ces conditions un gel polymérique peut être obtenu selon le modèle linéaire suivant :



$H > 1$: Les polymères ramifiés, gels ou précipités peuvent être obtenus quand un excès d'eau est ajouté à l'alkoxyde.

Le taux d'hydrolyse influe fortement sur la taille et la masse des macromolécules formées mais aussi sur sa structure et ses propriétés physiques.

Pour une hydrolyse : Avec un pH acide, le groupe alkoxyde est protoné rapidement (équation 1.6). Un électron part de l'atome de Si le rendant plus électrophile, et donc plus facile à attaquer par l'eau. Avec un pH basique, l'eau se dissocie rapidement pour produire un anion hydroxyle nucléophile. L'anion hydroxyle attaque l'atome Si.



Pour la condensation : Pour catalyser la réaction de condensation on utilise un catalyseur basique. Ce mécanisme implique une attaque du Si déprotoné nucléophile par une espèce de Silicate neutre. La catalyse acide entraîne une espèce de silanol protoné qui rend l'atome de Si plus électrophile et par conséquent plus susceptible aux attaques nucléophile.

Les solvants et la dilution favorisent la miscibilité du précurseur. Ils permettent d'obtenir une solution homogène et de ralentir les réactions de condensation. Les effets du solvant dépendent essentiellement de sa polarité et de son comportement protique (présence d'un hydrogène labile). Généralement pour solvater les silicates tétrafonctionnels, les solvants polaires tels que les alcools sont utilisés. De plus, les solvants protiques, en libérant un proton labile, favorisent la réaction d'hydrolyse. Les solvants aprotiques ne participent pas à ces réactions et sont considérés comme plus inertes vis-à-vis du procédé sol-gel [10]. Les solvants ont un impact sur la viscosité du sol et les forces de tensions superficielles, mais aussi sur les propriétés de l'oxyde, telles que la densité du gel et par conséquent sa porosité et la taille des pores [3] du matériau. Par ailleurs, si on utilise De plus, en présence d'un alcool autre que l'alcool « parent » on peut voir apparaître des réactions d'alcoolyse modifiant la cinétique de la réaction.

Enfin, d'autres paramètres tels que la température active la transition sol-gel [11] ou le vieillissement du sol qui s'accompagne d'une augmentation de la viscosité.

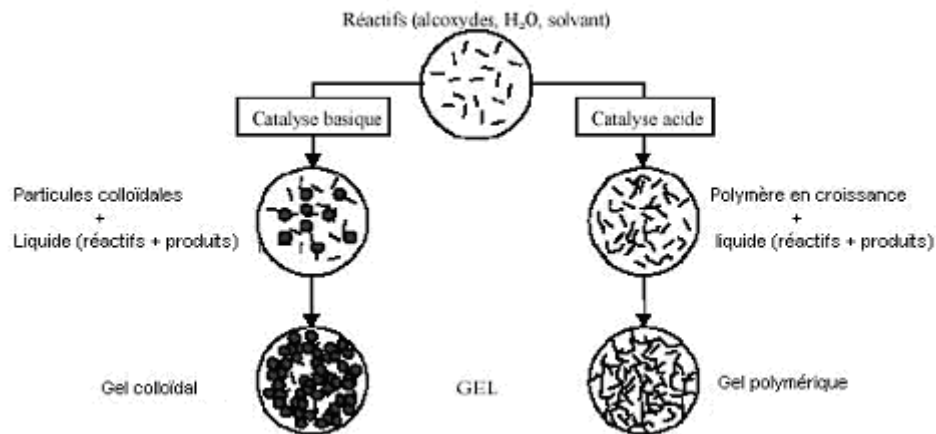


Figure 2. Influence de la catalyse sur la formation d'un gel inorganique

1.4. Les potentiels et limitations du procédé

Les principaux avantages du procédé sol-gel seront répertoriés selon deux critères, l'ingénierie des matériaux et la facilité de mise en forme qui sont influencés par les paramètres internes et externes énumérés ci-dessus.

Ingénierie de matériaux innovants :

1 Le procédé sol-gel rend possible la réaction de précurseurs métalliques entre eux pour générer des matériaux nouveaux multicomposants inaccessibles par d'autres voies. L'utilisation de précurseurs liquides volatils permet d'atteindre des matériaux de grande pureté. Ainsi, ces composites permettent d'accéder à des propriétés optiques (indice de réfraction) et mécaniques modulables. A titre d'exemple relativement exotique, un gel massif de $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ a été préparé avec succès pour minimiser le coefficient d'expansion thermique [12].

2 Plus spécifiquement, comme nous le verrons dans ce travail de thèse, les conditions de chimie douce permettent l'introduction de groupements organiques fonctionnels pour fabriquer des matériaux dits hybrides. Selon sa nature, le groupement organique joue le rôle de modificateur ou de formateur [13]. Si la partie organique est un modificateur, il confère à la silice des propriétés particulières (optiques, électriques, chimiques, etc.), tandis que s'il joue le rôle de formateur, le groupement est alors polymérisable et une double réticulation a lieu entre partie organique et minérale. Un avantage majeur de cette association organique-inorganique est la possibilité d'associer la souplesse des polymères à la résistance du verre.

3 Les nombreux paramètres de synthèses sur lesquels il est possible d'agir pour contrôler la structure permettent par exemple d'obtenir des matériaux très poreux (jusqu'à 90% de porosité)

Facilité de mise en forme :

4 L'élaboration de matériau à basse température et à pression atmosphérique permet de réduire potentiellement les coûts de fabrication.

5 Le procédé sol-gel permet d'élaborer les matériaux sous diverses formes (massif, fibre, poudre ou films.). La mise en forme se faisant à partir d'une solution, des films minces pourront être déposés sur une grande variété de substrats. De plus des technologies de production de masse telles que le moulage peuvent être envisagées.

L'énumération des avantages du procédé sol-gel conduit également à lister ses inconvénients :

1. Le mode opératoire est difficilement reproductible tant le nombre de paramètres à contrôler est important : humidité et température ambiantes, vieillissement des précurseurs, pureté des précurseurs, etc. Les alkoxydes de métaux de transition réagissent violemment à l'humidité et ont tendance à précipiter en surface des flacons au bout de plusieurs utilisations. En conséquence, ils doivent être manipulés avec précaution (en boîte à gants par exemple). L'utilisation de verrerie « jetable » et le travail en environnement contrôlé (éventuellement en salle blanche) permet de stabiliser certains paramètres mais influent sur le coût du procédé.

2. La densification du matériau est une étape délicate qui peut entraîner la formation de fissures [14]. L'épaisseur des films [15,16], la nature du séchage (thermique ou UV) [17], la densité de puissance dans le cas de l'UV ou la rampe de température choisie pour la voie thermique, etc. sont des paramètres à étudier pour optimiser le procédé. Le retrait du matériau lors du séchage est également un paramètre compliqué à prendre en compte pour certaines applications.

3. Le procédé peut être relativement long si l'on prend en compte le vieillissement du sol et certains modes de séchage thermiques (cas des matériaux massifs ou des couches épaisses). La durée de vie de certaines solutions élaborées par voie sol-gel est parfois très courte (certains sols de TiO_2 ne conservent une forme liquide que 1 ou 2 jours avant gélification).

4. Le coût des précurseurs alkoxydes reste relativement élevé. Ainsi, à l'heure actuelle,[4], les procédés sol-gel ne sont pas compétitifs pour la production de forts tonnages de verre (1 kg de verre « sol-gel » revient cent fois plus cher que le verre réalisé par « fusion-coulée »). Par contre, ils peuvent trouver des applications intéressantes pour la fabrication de produits à forte valeur ajoutée.

2. Les matériaux hybrides élaborés par voie sol-gel : Etat de l'art

2.1. Définition et généralités

Comme nous l'avons vu précédemment, les conditions de chimie douce mises en jeu dans le procédé sol-gel permettent l'introduction de molécules organiques fragiles à l'intérieur d'un réseau inorganique. Des composants inorganiques et organiques peuvent alors être « imbriqués » à l'échelle nanométrique et dans diverses proportions, menant à des « nanocomposites » hybrides organiques-inorganiques (HOI). Leur composition, leurs propriétés mécaniques et optiques et les procédés de mise en forme associés sont extrêmement flexibles. Les progrès faits dans le domaine des matériaux hybrides durant les vingt dernières années illustrent le rôle central de la chimie dans le développement des matériaux avancés et l'intérêt croissant des physiciens et des spécialistes des matériaux pour exploiter les avantages de deux mondes : l'organique et le minéral. Ainsi, des matériaux HOI ont été développés pour répondre à divers besoins : propriétés mécaniques modulables, membranes sélectives, matériaux pour l'optique, l'électronique et plus récemment la biologie [18].

Une classification des matériaux hybrides organiques-inorganiques

Si l'on suit la classification établie par le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Jussieu, on peut distinguer deux catégories de matériaux hybrides qui se différencient par le type d'interactions qui lient les composantes organiques et inorganiques [2]. Les exemples et la figure de ce paragraphe sont inspirés de l'article de P. Judenstein et C. Sanchez, « Hybrid organic-inorganic materials : a land of multidisciplinary » [19].

La classe I correspond à un système hybride où la composante organique est piégée dans un réseau inorganique et seules des liaisons hydrogènes, de Van der Waals ou encore ioniques (c'est à dire les liaisons assez faibles) apportent la cohésion de la structure entière. On trouvera dans cet article, des exemples pouvant illustrer les matériaux hybrides de classe I : réseaux organique et inorganique (polymère-silice) interpénétrés mais indépendants et formés simultanément, monomères ou colorants organiques imbriqués dans des matrices sol-gel, particules inorganiques imbriquées dans un polymère. Les liaisons entre les deux phases sont faibles mais cette classe de matériaux présente une large diversité de structures et de propriétés finales. Cependant, dans certains cas, la stabilité de la composante organique (risque d'agrégation) ainsi que sa concentration peuvent être limitées.

La classe II correspond à un système où la composante organique, cette fois, est liée au réseau inorganique par des liaisons fortes comme les liaisons covalentes ou iono-covalentes [20]. Dans ce cas, les entités utilisées pour former les blocs moléculaires possèdent deux fonctionnalités distinctes : les groupes alkoxy conduisent, d'une part, après les réactions d'hydrolyse-condensation, à

la formation d'un oxo-polymère et d'autre part à des liaisons métal-carbone non-hydrolysables dont la nature dépend du cation métallique. Ces liaisons sont stables quand $M = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ou P et instables si M est un métal de transition ($\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Ta}$, etc.). Les liaisons stables $M\text{-C}$ participent aux liens entre les phases organiques et inorganiques. C'est à cette classe de matériaux qu'appartiennent les hybrides développés dans ce travail de thèse. Nous allons donc décrire plus en détail le principe de leur synthèse qui, par rapport au schéma général présenté au paragraphe 1. 1. 2. demande une étape de synthèse supplémentaire pour former le réseau organique.

Les précurseurs sont généralement des alkoxydes de silice organiquement modifiés présentant au moins un groupement non-hydrolysable qui ne participe donc pas aux réactions d'hydrolyse et de condensation caractéristiques du procédé sol-gel, mais qui apporte une ou plusieurs fonctionnalités au matériau résultant (photo-sensibilité, hydrophilie ou hydrophobie...). La figure 3 décrit la formation d'un matériau hybride obtenu à partir d'un alkoxyde de silice organiquement modifié. Les deux réseaux inorganique et organique sont obtenus séquentiellement en 2 étapes réactionnelles. Premièrement, le réseau inorganique se forme par hydrolyse et polycondensation de l'alkoxyde de silice qui mène à la formation d'un oxo-polymère entouré des groupes organiques fonctionnels. Dans une deuxième étape, généralement sous l'action de la chaleur ou d'un rayonnement UV, des liaisons se créent entre les différents groupements organiques fonctionnels situés sur les atomes de silicium.

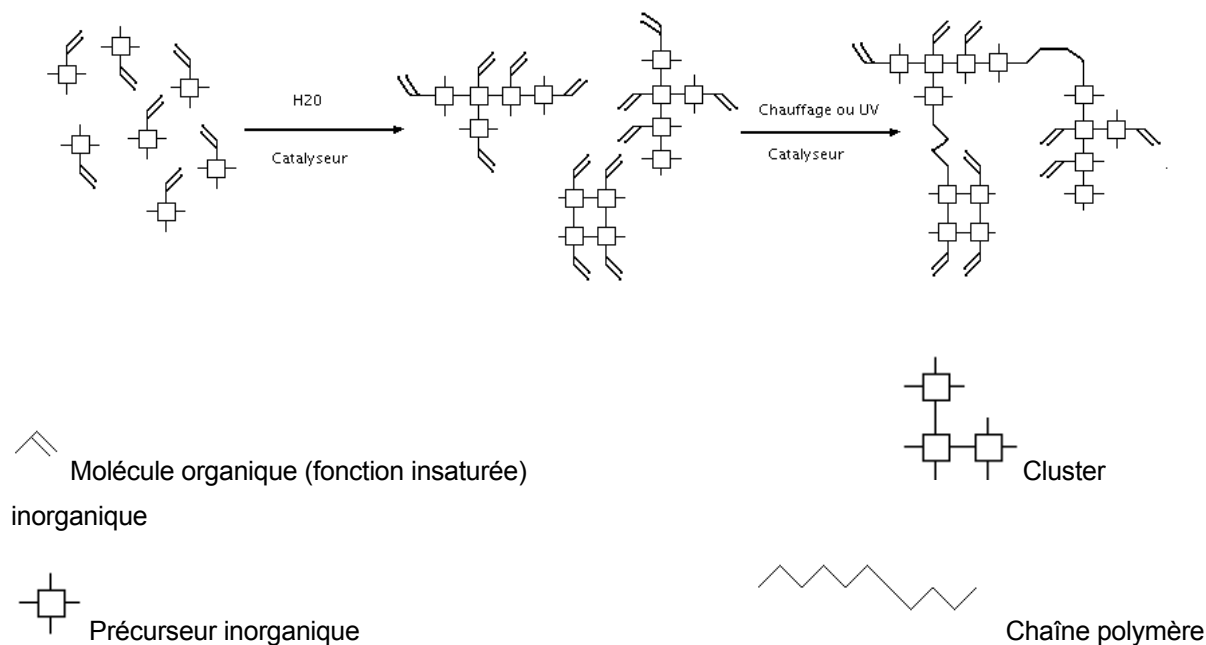


Figure 3. Synthèse d'un matériau hybride à partir d'un précurseur organo-métallique stable

2.2. Les matériaux hybrides photopolymérisables pour l'optique

Les matériaux hybrides peuvent être utilisés sous forme de matériaux massifs (barreaux laser par exemple), de fibres et de couches minces. Nous détaillerons quelques applications des couches minces hybrides utilisant les propriétés optiques et mécaniques des matériaux et qui sont en lien avec ce travail de thèse.

Historiquement, les hybrides ont tout d'abord été utilisés comme couches de renfort mécanique sur des polymères organiques [21]. L'ajout d'alkoxyde de titane, zirconium ou encore d'aluminium permet en effet d'ajuster la dureté et la résistance à l'abrasion des organo-silicates tout en maintenant une bonne flexibilité et une bonne transmission optique. Nous illustrerons ce point par une étude de films minces (15-20 μm) hybrides élaborés au laboratoire [22] détaillée en annexe 4 (p.163). Le procédé sol-gel est considéré par de grands industriels comme EADS ou Boeing comme une réponse possible à leurs besoins de traitement anti-corrosion pour les métaux. La chimie modulable et la possibilité de réaliser les dépôts avec des techniques habituelles sont appréciées de ces industriels, tandis que les incertitudes sur le coût et la répétabilité du procédé sont encore à lever [23]. De même la société PROTAVIC qui à une forte marge de progression dans la technologie sol-gel depuis quelques années a mis au point des couches hybrides élaborés par voie sol-gel pour la protection d'ustensiles de cuisine en verre contre l'attaque des solutions alcalines présentent dans les détergents. Plus largement, les HOI déposés en couches de quelques microns sur des substrats de nature variée (organiques, métalliques,...) sont utilisées comme traitements anti-rayures ou anti-salissures pour les domaines de la lunetterie et de l'automobile [24].

Dans le domaine de l'optique, de nombreuses applications sont développées. On peut citer les activités du CEA au Ripault où des solutions colloïdes-polymères sont utilisées dans le cadre de partenariats industriels, pour des applications « grand public », telles que le traitement anti-reflet KelarTM, pour lentilles ophtalmiques produit par la PME francilienne « Dimensions & Lavis ». De même des revêtements antireflets et antistatiques pour tubes cathodiques y sont développés en partenariat avec Thomson MultiMédia [2]. Dans le domaine de la lunetterie, des couches photochromes sont développées chez Essilor. L'entreprise PROTAVIC qui a déjà été cité ci-dessus a également développé une couche photochrome à transition rapide qui passe de l'état transparent à l'état coloré en 2 secondes sous l'influence des UV. Les deux formes, incolore et colorée, n'ayant pas les mêmes propriétés on peut optimiser la réponse du colorant en jouant sur le caractère hydrophile-hydrophobe de la matrice hybride [2]. Ce type de couches minces hybrides élaborées par voie sol-gel vise également les domaines de la lunetterie (verre de lunettes photovariables) et l'automobile (toits ouvrants) [24].

Enfin plus proche du sujet de cette thèse, des éléments micro-optiques passifs peuvent être réalisés à partir de matériaux HOI. Certaines formulations se comportent comme des résines utilisées en micro-électronique et peuvent donc être microstructurées par des techniques de photo-lithographie. La

plupart des HOI se prêtent également à des techniques d'écriture directe (par laser ou par faisceau d'électrons) ou à des techniques de moulage ou d'emboutissage (embossing en anglais) qui sont également prometteuse pour la réplique en grand nombre d'éléments pouvant avoir des dimensions caractéristiques sub-microniques. Enfin le caractère auto-développant (formation spontanée de relief sous éclairage inhomogène) de certains HOI a également été utilisé pour fabriquer des dispositifs. Les premiers dispositifs utilisant des HOI sont dus à l'équipe de H. Schmidt et M Popall (Institut für Neue Materialien, Saarbrücken et Fraunhofer Institut für Siliciumforschung, Würzburg) [25] qui a réalisé au début des années 90, des guides d'ondes canaux, des réseaux de diffraction et des lentilles de Fresnel. Différents groupes ont poursuivi ce travail : MP Andrews et I Najafi (Université McGill et École Polytechnique à Montréal) [26], J. Rantala (VTT Electronics Oulu) [27], P. Coudray (Université de Montpellier) [28] puis des équipes asiatiques (Photonics Research Group à Singapour). Cette liste n'est pas exhaustive et bien d'autres groupes de part le monde ont largement contribué à faire avancer la science de ces matériaux HOI et à développer des démonstrateurs.

3. Conclusion

Ce premier chapitre a permis d'énoncer les généralités (définition, historique, qualités technologiques) sur les matériaux élaborés par voie sol-gel et sur les hybrides organo-minéraux en particulier. Ces HOI représentent un choix intéressant pour les applications industrielles essentiellement à cause de leurs propriétés physico-chimiques modulables et de leur facilité de mise en forme. Les applications des couches minces HOI dans le domaine de l'optique sont nombreuses (éléments micro-optiques passifs tels que micro-lentilles, réseaux de diffraction, guides d'ondes, couches optiquement actives ou encore couche de protection de qualité optique).

Chapitre 2. Développement d'un matériau hybride photopolymérisable d'indice variable

2.1. Le cahier des charges	26
2.2. L'Etat de L'art	27
2.3. La synthèse du matériau initial et du matériau d'indice modulable	29
2.3.1. Historique du matériau	29
2.3.2. Synthèse d'un matériau d'indice variable	32
2.4. Mise en forme et caractérisation du matériau d'indice modulable	34
2.4.1. Caractérisation du matériau d'indice modulable	34
2.4.1.1. Le principe du trempage-retrait	34
2.4.1.2. L'influence de la dilution sur l'épaisseur des films minces	36
2.4.2. La densification par insolation UV	39
2.5. L'étude de la structure du matériau par spectrométrie infrarouge	43
2.5.1. Introduction	43
2.5.2. Les résultats expérimentaux	44
2.5.1.1. Etude du réseau organo-minéral	44
2.5.1.2. Formation du réseau organique	45
2.5.1.3. Les modifications structurales du réseau inorganique	50
2.6 Les propriétés optiques	53
2.7. Conclusion	55

1. Le cahier des charges

Un cahier des charges précise les objectifs de notre travail. Nous souhaitons disposer d'une classe de matériaux hybrides d'indice de réfraction variable de manière à satisfaire des applications en optique guidée (adaptation d'indice entre le guide d'onde et le substrat, réalisation d'une couche tampon entre le substrat et le guide d'onde, protection mécanique de circuits optiques. Dans la plupart des publications concernant les matériaux hybrides organiques-inorganiques, la variation d'indice est obtenue en modifiant la concentration en alkoxyde métallique. Cependant, le protocole utilisé au Laboratoire Hubert Curien au début de ma thèse ne permet pas d'atteindre des concentrations en alkoxyde métallique supérieures à 50% correspondant à une plage d'indices allant de 1,48 et 1,54 (mesurés dans le visible). L'indice de réfraction devra être modulable typiquement entre 1,48 et 1,6 pour pouvoir réaliser des guides d'ondes sur un grand nombre de substrats en verre ou polymère dont l'indice peut varier de 1,47 (pyrex) à 1,56 (epoxy) et dont l'état de surface peut nécessiter la présence d'une couche tampon. Le matériau devra garder des propriétés optiques nécessaires à la propagation ou transmission de la lumière (faible absorption et diffusion). La photosensibilité devra être optimisée pour faciliter la densification rapide sous UV du matériau. La mise en forme se fera par dépôts en couches minces d'épaisseur variable (entre 100 nm et quelques dizaines de μm) sur des substrats de nature diverse (verre, polymère ou métal). Les couches devront être micro-structurables pour la fabrication des réseaux de diffraction. Les objectifs souhaités sont résumés dans le tableau 2 ci-dessous :

CRITERES	OBJECTIFS	FONCTIONS ET APPLICATIONS
Propriétés physiques	<ul style="list-style-type: none"> - Indice de réfraction modulable dans la plus grande plage possible (au moins jusqu'à 1,6) - Transparence (visible-proche IR) - Faible diffusion - Dureté, résistance à l'abrasion... 	<ul style="list-style-type: none"> - Adaptation d'indice - Utilisation en optique guidée
Propriétés chimiques	<ul style="list-style-type: none"> - Photosensibilité - Contrôle de la taille des oxo-clusters - Contrôle de la viscosité 	<ul style="list-style-type: none"> - Densification complète et rapide - Matériau homogène non diffusant - Films d'épaisseur variable
Mise en forme	<ul style="list-style-type: none"> - Déposable en couche mince - Compatible avec de nombreux substrats et plus particulièrement avec l'époxy - microstructurable 	<ul style="list-style-type: none"> - Fabrication des réseaux de diffraction et de guide d'onde

Tableau 2. Cahier des charges pour la réalisation de matériaux hybrides d'indice modulable

2. L'état de l'art

En 1996, Yoshida et al. [29] ont développé des matériaux composites à base de SiO_2 - TiO_2 -Poly(vinylpyrrolidone) par voie sol-gel en faisant varier les concentrations de SiO_2 et TiO_2 . Pour éviter la précipitation du TiO_2 causée par la violente réaction d'hydrolyse, les auteurs proposent d'utiliser du 2-ethylhexoxide de titane comme alkoxyde et un mélange d'acide acétique et de propan-2-ol comme solvant. L'acide acétique joue le rôle d'agent chélatant de l'alkoxyde de titane pour former un composé d'oxoacétate de titane et le propan-2-ol évite la précipitation de ce complexe après quelques heures. Cette méthode permet d'ajouter une concentration de TiO_2 jusqu'à 30% massique. Au-delà de cette valeur, il se forme de larges particules de TiO_2 , maîtrisées par une peptisation qui induit des répulsions électrostatiques entre les particules en suspension. Pour cela, on ajoute de l'acide chlorhydrique (HCl) qui permet de casser les oligomères d'oxoacétate de titane. Les films hybrides obtenus ont une épaisseur maximale de 1,5 μm et un indice de réfraction modulable de 1,39 à 1,65 à une longueur d'ondes de 633 nm.

Les travaux de Long-Hua Lee et Wen-Chang Chen font suite à une première série d'études réalisés par Zhang et al. [30]. Dans le but de réaliser des couches minces avec d'excellentes propriétés optiques, Zhang et al. ont fabriqué un matériau hybride de PMMA- TiO_2 . Le PMMA a un indice de réfraction de 1,49 et est reconnu comme un excellent polymère pour des applications telles les fibres optiques, les disques optiques ou encore les lentilles. Pour cela ces auteurs ont utilisé l'allyl acetyl acetone comme agent chélatant [31], cependant, la quantité maximale de titane introduite reste faible (11,7% massique) avec un indice de réfraction variant de 1,505 à 1,553. Le problème récurrent de la précipitation des particules de titane pour les fortes concentrations en alkoxyde est responsable de cette plage de variation restreinte.

En conséquence, Lee et Chen en 2001, ont fait évoluer le système réactionnel initial pour pouvoir augmenter la concentration en alkoxyde de titane. Pour cela, ils utilisent, le methyl méthacrylate et le 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate comme monomères acryliques et le n-butoxide de titane comme alkoxyde de métal. Les protocoles de synthèse doivent être adaptés suivant la concentration de précurseur de titane utilisée. Les films préparés ont des épaisseurs comprises entre 51 et 459 nm et des indices de réfraction qui varient entre 1,505 et 1,867 à 633 nm. Les matériaux présentent un fort potentiel pour des dispositifs optiques en raison de leur grande transparence dans le visible. Cependant la faible stabilité thermique de la fonction acrylique du matériau hybride élaboré limite considérablement ses applications industrielles [31].

Le même auteur a élaboré des films de haut indice de réfraction via le procédé sol-gel en utilisant l'aminopropyltriméthoxysilane et l'isopropoxyde de titane comme précurseurs afin de s'affranchir du problème de la fonction acrylique de l'étude précédente. L'aminopropyltriméthoxysilane doit lui-même être stabilisé avant de pouvoir complexer l'alkoxyde. La stabilisation de l'agent chélatant se fait sous azote et à température ambiante par l'ajout d'un précurseur organique dans du N,N-diméthylacétamide (DMAc) utilisé comme solvant. L'alkoxyde de titane associé à du solvant (DMAc) est ajouté goutte à goutte puis l'eau désionisée est mélangée avec précaution pour amorcer la réaction d'hydrolyse. Les films préparés ont une épaisseur comprise entre 87 et 138 nm et ont un indice variant de 1,567 à 1,78 selon la quantité d'alkoxyde introduite [32]

C. Lü et al [33] ont eu l'idée d'introduire un alkoxyde de titane à un polymère de fort indice de réfraction. Le polythiourétane (PTU) présente de bonnes propriétés mécaniques (forte résistance à l'abrasion et résistance à la rupture) en plus de son fort indice de réfraction dû à la présence de sulfure. Un solvant de THF est ajouté à du $Ti(OBu)_4$ et agité pendant 5 minutes. Une solution de polythiouréthane portant du triéthoxysilane (PCPTU) est préparée dans du THF puis ajoutée à une solution de n-butoxide de titane. L'épaisseur des films déposés n'est pas indiquée mais la présence de solvant et leur caractérisation par ellipsométrie laisse supposer une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres tandis que leur indice de réfraction varie entre 1,632 à 1,879 à 633 nm pour des quantités d'alkoxyde allant de 0 à 80% en masse.

W. Que et X.Hu [34] jouent sur la quantité d'alkoxyde de titane mais aussi sur le temps de recuit des films. Ils utilisent deux précurseurs silicates, le glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO) et le méthyltriméthoxysilane (MTES), l'alkoxyde de titane est du tetrapropylorthotitanate (TPOT), l'acide chlorhydrique (HCl) est le catalyseur et l'acétylacétone est l'agent chélatant. Les films ont une épaisseur maximale de 1,6 μm pour un dépôt réalisé avec une solution contenant une concentration maximale de titane (0,5M). Leurs indices de réfraction varient de 1,542 à 1,605 à 633 nm après un recuit à 100°C pendant 15 minutes. Pour de plus fortes températures, on note que la compaction des films s'accompagne d'une diminution de l'épaisseur et d'une augmentation de leurs indices de réfraction jusqu'à atteindre une gamme allant de 1,545 à 1,634 pour une température de recuit de 300°C. Avec l'augmentation d'indice, on perd le caractère hybride des films puisque pour les fortes températures de recuit les films sont purement inorganiques, après décomposition de la partie organique.

Pour résumé, je propose de lister les quelques résultats obtenus au cours de la dernière décennie en ce qui concerne l'augmentation d'indice de films hybrides élaborés par la voie sol - gel.

Référence	Matériau hybride	Epaisseur	Indices	Les problèmes
[29]	SiO ₂ -TiO ₂ -Polyvinylpyrrolidone	1 à 2 µm	1,39 à 1,65	Forte quantité de solvant, mode opératoire change selon la quantité d'alkoxyde, risque de précipitation.
[31]	PMMA-TiO ₂	51 et 459 nm	1,505 à 1,867	Forte quantité de solvant THF, faibles épaisseurs de films
[32]	Aminoalkoxysilane-capped pyromellitic dianhydride titania	87,6 et 138,8 nm	1,567 à 1,78	Faible stabilité thermique de la fonction acrylique de ce matériau hybride limite considérablement ses applications industrielles
[33]	TiO ₂ -PTU	Centaine de nm	1,632 à 1,879	Forte quantité de solvant THF, faibles épaisseurs de films
[34]	TiO ₂ -GLYMO-MTES	1,6 µm	1,545 à 1,634 à 300°C	Les fortes températures de recuits altèrent la composante organique du matériau.

Tableau 3. Etat de l'art sur les films d'indices variables

Notre travail s'inspirera des travaux listés ci-dessus tout en essayant de proposer un matériau innovant d'indices et d'épaisseurs modulables, offrant de bonnes propriétés optiques et une simplicité de synthèse.

3. La synthèse du matériau hybride d'indice modulable

3.1. Historique du matériau

L'activité de recherche sur l'utilisation de matériaux hybrides photo-polymérisables pour l'optique a commencé vers la fin des années 90. Le protocole de synthèse de ces matériaux hybrides était directement issu des travaux pionniers menés dans les années 80 au Fraunhofer Institut et repris par le Département de Chimie de l'Université de McGill à Montréal. Cette classe de matériau répondant à

un certain nombre de critères exposés ci-dessus a été utilisée au début de ma thèse et son protocole de synthèse est exposé dans ce paragraphe.

Chacun des précurseurs utilisés est choisi en fonction de ses propriétés spécifiques et de sa disponibilité commerciale : le méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS) est un précurseur de silice transparent dans le visible et photopolymérisable, un second alkoxyde (isopropoxyde de titane ou n-propoxyde de zirconium) est choisi en raison de sa transparence, de sa capacité à moduler l'indice de réfraction et les propriétés mécaniques du matériau résultant, ainsi que de sa photo-sensibilité. L'agent chelatant, nécessaire à la stabilisation des alkoxydes métalliques est choisi pour son efficacité et sa capacité à photo-polymériser et à conduire à une co-polymérisation avec les groupements méthacrylates du MAPTMS. Le mode opératoire détaillé ici utilise l'isopropoxyde de titane.

La formation du réseau inorganique est réalisée en deux étapes :

1. Une hydrolyse partielle du MAPTMS (figure 4) est réalisée en ajoutant un rapport en H_2O/Si de 0,75. Un rapport molaire H_2O/Si inférieur à 2 favorise la production d'alcool plutôt que d'eau et entraîne la formation de ponts oxo de type O-M-O [3]. La réaction se produit à pH acide (3-4) en ajoutant une solution d'HCl de concentration 0,01 M. Cette catalyse faiblement acide favorise l'étape d'hydrolyse par rapport à la réaction de condensation et conduit à la formation d'un sol polymérique. La solution est laissée sous agitation pendant une heure dans un flacon fermé pour atteindre une consommation maximale de l'eau avant de pouvoir introduire l'alkoxyde métallique [35].

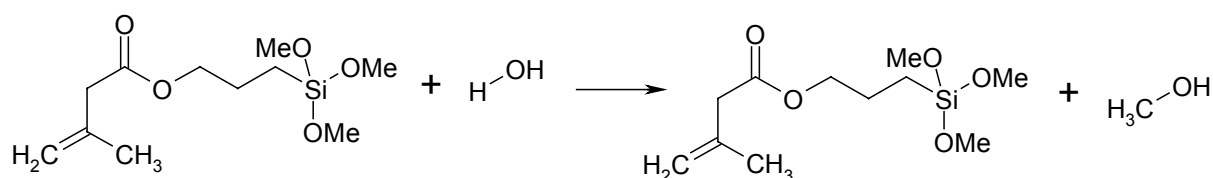


Figure 4. Pré-hydrolyse du méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS)

2. Dans le même temps, l'isopropoxyde de titane ($Ti(OPr^i)_4$) est complexé par l'acide méthacrylique (figure 5) [MAA, Aldrich]. Bien que la réaction soit instantanée, on maintient le complexe sous agitation jusqu'à son ajout dans la solution précédente. Le rapport molaire en Ti : MAA est de 1:2 pour éviter une précipitation de l'alkoxyde de titane au contact de l'eau atmosphérique. On remarque que la réaction mettant en jeu l'isopropoxyde de titane avec le MAA conduit à une réaction exothermique accompagnée d'une légère coloration qui disparaît au bout de quelques secondes [36].

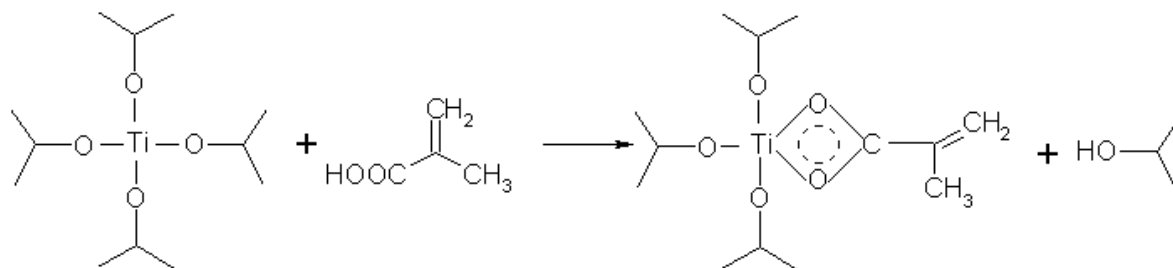


Figure 5. Stabilisation de l'isopropoxyde de titane par l'acide méthacrylique avec formation d'isopropanol

3. L'isopropoxyde de titane complexé est ensuite introduit sous forte agitation et goutte à goutte dans le MAPTMS pré-hydrolysé dans des rapports molaires Ti/Si pouvant varier de 1/10 à 4/10. Ces précautions permettent d'éviter la précipitation du titane sous la forme de TiO_2 , ce qui conduirait à un matériau opaque. Le titane se retrouve dans le matériau sous la forme d'oxo-cluster de titane, de taille caractéristique de l'ordre du nanomètre [37]. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1h.

4. De l'eau est ensuite ajoutée pour atteindre les conditions stoechiométriques de la réaction d'hydrolyse complète des constituants.

5. Un photo-amorceur organique, le 2,2-dimethoxy-2-phenyl aceto phenone (Irgacure 651, CIBA) est ajouté. Il a été choisi en fonction de sa forte activité photochimique, sa moindre sensibilité à l'effet inhibiteur de l'oxygène et de sa bonne solubilité [38]. Pour ce type de sol, nous ajoutons une quantité de 3% massique qui peut être diminuée suivant les traitements que nous envisageons pour les futurs films (utilisation d'un rayonnement fortement absorbé par le photo-amorceur ou polymérisation de couches épaisses pour lesquelles on veut éviter un effet d'écran de la surface).

6. La formulation est stockée 48 heures à l'obscurité sous agitation constante. Cet intervalle de temps est nécessaire à la stabilisation de la viscosité qui augmente rapidement au cours des premières heures et correspond donc à un ralentissement des réactions d'hydrolyse-condensation [39]. La solution pourra ensuite être filtrée puis utilisée.

La figure 6 reprend schématiquement les étapes de synthèse du sol organo-minéraux.

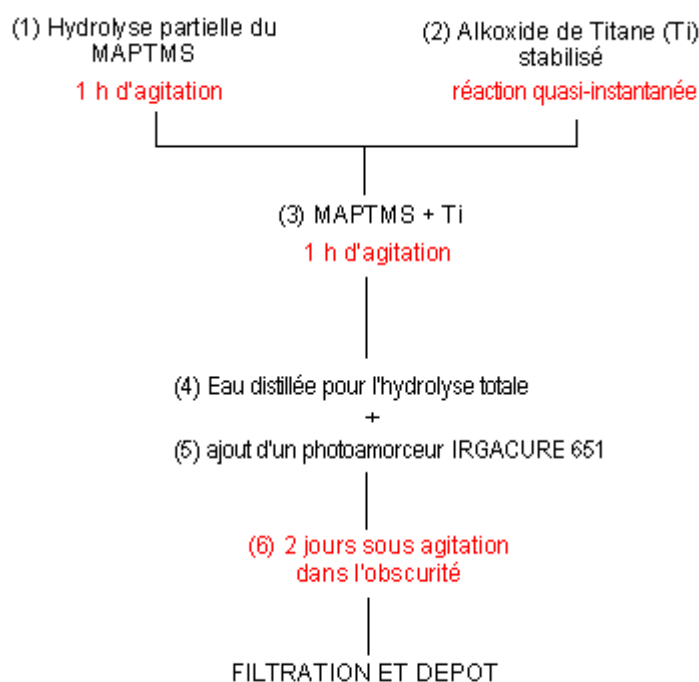


Figure 6. Schématisation de la synthèse du matériau hybride élaboré au laboratoire

3.2. Synthèse d'un matériau d'indice variable

La littérature met en évidence [40] la forte réactivité des alkoxydes de métaux en présence d'eau en comparaison à celle des alkoxydes de silicium. Cela vient du fait de la faible électronégativité des métaux par rapport à l'atome de silicium. De plus, le nombre de coordination des métaux est plus importante que leur nombre de valences. Dans la phase d'hydrolyse, tandis qu'on utilise un catalyseur pour améliorer la réactivité de l'alkoxyde de silicium, on cherche à limiter la réactivité des alkoxydes de métaux avec l'ajout d'additifs. C'est le cas du $\text{Ti}(\text{O}^i\text{pr})_4$ qui réagit violemment avec l'eau pour donner un précipité d'oxo(ou hydroxo)-clusters de titane s'il n'est pas complexé. Le rôle de l'agent chélatant est de contrôler l'hydrolyse de l'alkoxyde métallique et de permettre d'en introduire un taux plus important dans la matrice silicate afin d'augmenter significativement l'indice de réfraction du matériau.

La réactivité de l'alkoxyde métallique au cours de l'étape d'hydrolyse est déterminée par la nature du métal considéré et son encombrement stérique. Le paramètre majeur apparaît être le caractère électrophile de l'atome métallique et sa capacité à augmenter son nombre de coordinence N . Le degré d'insaturation peut être exprimé par la différence $N-Z$, où N est le nombre de coordinence et Z le degré d'oxydation. Les alkoxydes de métaux de transition (Ti, Zr, etc.) sont généralement très réactifs et la présence d'eau conduit directement à une précipitation de l'oxo polymère. Cette haute réactivité des alkoxydes avec l'eau nécessite l'emploi d'agent complexants pour les stabiliser et

permettre de contrôler la vitesse d'hydrolyse et de condensation. Plusieurs travaux ont montré que la modification de la structure de l'alkoxyde sous l'effet d'agents chélatants (molécules nucléophile, XOH) donnait lieu à de nouveaux précurseurs. Les acides organiques, les β -hydroxyacides, les β -dicétones ou encore les ligands polyhydroxylés sont très efficaces pour contrôler la réactivité de ces alkoxydes de métaux de transition [19].

Par exemple, l'acétylacétone est un agent appartenant aux β -dicétones qui a fait l'objet de plusieurs brevets [11] et qui est couramment utilisé dans les laboratoires. Ce ligand fortement complexant (SCL : Strong Complexing Ligands) possède un tautomérisme céto-énolique [40]. Ce type de tautomérisme consiste en un déplacement d'un atome d'hydrogène d'une position à une autre dans une molécule organique qui peut induire un changement significatif dans la conformation de la molécule. Les β -dicétones possèdent un groupe hydroxyl très réactif qui permet à ce ligand de réagir très facilement avec les alkoxydes métalliques, du fait de la forte stabilisation par entropie (effet chélate) et par résonance (déplacement d'électrons).

Notre choix s'est porté sur le 2-(methacryloyloxy) ethyl acetylacétone (MAEA) pour réaliser la stabilisation. La mise en évidence de la complexation de l'alkoxyde de titane par le MAEA n'étant pas très renseignée dans la littérature, une étude infrarouge spécifique (voir paragraphe 5) a été consacrée au mécanisme impliqué par la réaction. L'équilibre entre la cétone et la forme énol en présence d'un précurseur de titane est décrit dans la figure 7. La β -dicétone contient une fonction hydroxyl qui forme un complexe avec l'isopropoxyde de titane. Cette réaction produit de l'isopropanol et un précurseur de titane modifié qui a l'avantage d'être plus stable dans l'eau

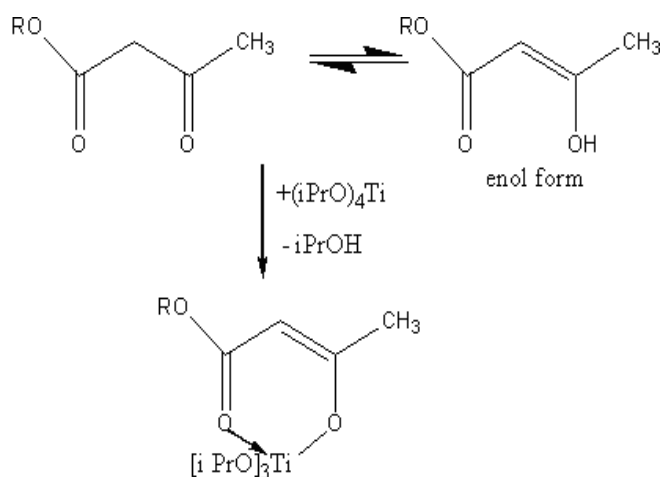


Figure 7. Tautomérisme céto-énolique

Le matériau hybride a été préparé à partir de la combinaison de : (a) 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane (MAPTMS, 98%), (b) Isopropoxyde de Titane (Ti, 97%) et (c)

2-(methacryloyloxy) ethyl acetoacetone (MAEA, 95%). Tous ces précurseurs sont disponibles chez Aldrich Ltd et utilisés tels quels. Les sols sont préparés selon le mode opératoire décrit dans le paragraphe précédent (3.1). Du fait de son fort effet complexant, un rapport molaire Ti:MAEA de 2:1 est suffisant pour stabiliser l'alkoxyde de titane. Nous avons cherché à limiter la quantité d'agent chélatant dans le but de réduire la quantité d'organique présente dans le sol qui baisserait l'indice de réfraction. Cette quantité est 4 fois inférieure à la quantité nécessaire avec le MAA et à l'avantage de favoriser l'étape d'hydrolyse. Contrairement à la limitation observée avec le MAA (rapport molaire Si:Ti maximal de 10:4), on peut introduire une fraction molaire de Si:Ti maximale de 10:15 sans précipitation du mélange. Des sols de compositions Si:Ti:MAEA variant de 10:1:0,5 à 10:15:7,5 ont été synthétisés afin de moduler la réponse optique du matériau. Les propriétés (physiques et optiques) des films déposés ont été détaillées ci-après.

4. Mise en forme et caractérisation du matériau d'indice modulable

4.1. La caractérisation du matériau d'indice modulable

4.1.1. Le principe du trempage-retrait

Nous avons choisi de déposer les films de l'ordre d'une centaine de nanomètres à quelques micromètres par trempage-retrait car, pour les matériaux utilisés au cours de cette thèse, cette technique permet d'obtenir un meilleur état de surface que le dépôt par centrifugation (tournette). En effet, les films relativement minces déposés par tournette présentent une « peau d'orange » attribuée aux mécanismes complexes de séchage rapide de ces matériaux multi-composants.

La méthode de trempage-retrait consiste à tremper dans le sol, un substrat propre, puis à le retirer à vitesse constante. Nous disposons au laboratoire d'un dispositif de trempage-retrait (figure 8) qui est placée dans une salle grise bénéficiant d'une régulation en température ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) et en taux d'humidité ($\pm 15\%$). Nous avons réalisé un étalonnage des vitesses de retrait qui varient de 1,5 cm/min à 7 cm/min (figure 9). La vitesse de tirage évolue linéairement avec la tension appliquée au moteur, selon l'équation : $V = 0,3657 U - 0,3462$ avec V la vitesse en cm/min et U la tension appliquée sur le moteur en Volt.

Durant la phase de retrait, la couche s'amincit du fait de l'évaporation du solvant et de l'écoulement gravitationnel : la transition sol-gel a lieu par agrégation des "particules" composant le sol, lors de l'évaporation des solvants. Les films obtenus présentent en général une faible rugosité de surface (inférieure à 10 nm sur une longueur de mesure de 50 μm au profilomètre) mais un renflement sur les bords, particulièrement visibles pour des dépôts de quelques micromètres d'épaisseur.

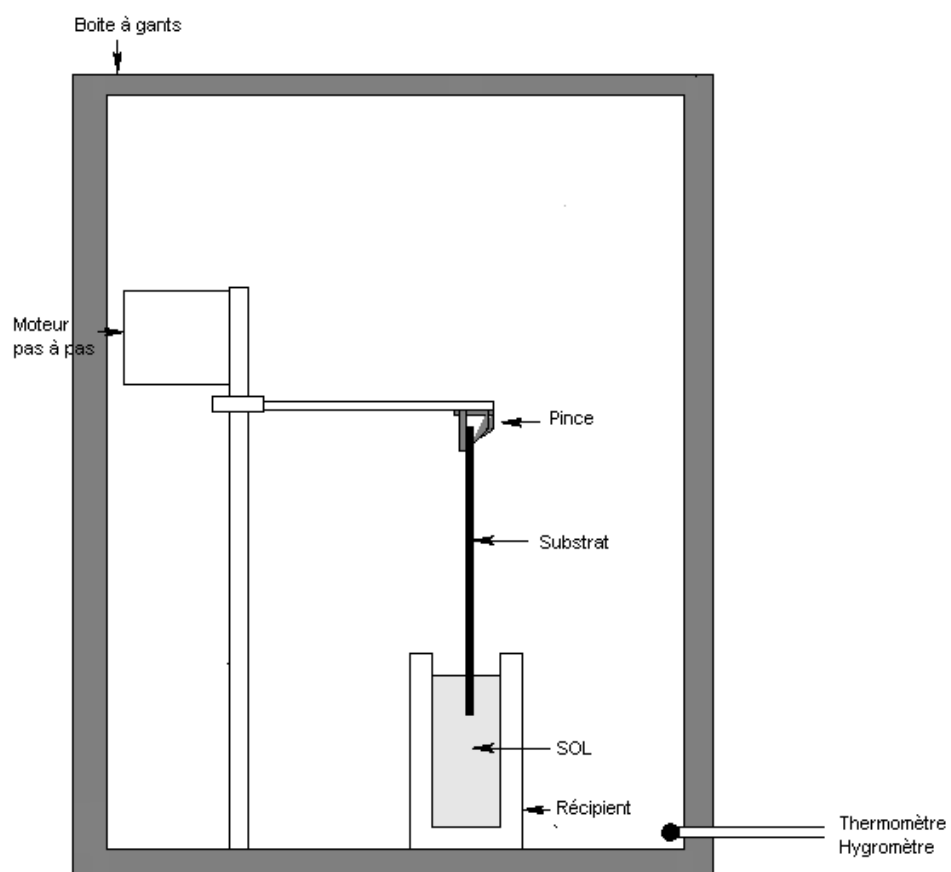


Figure 8. Schéma du dispositif de trempage-retrait

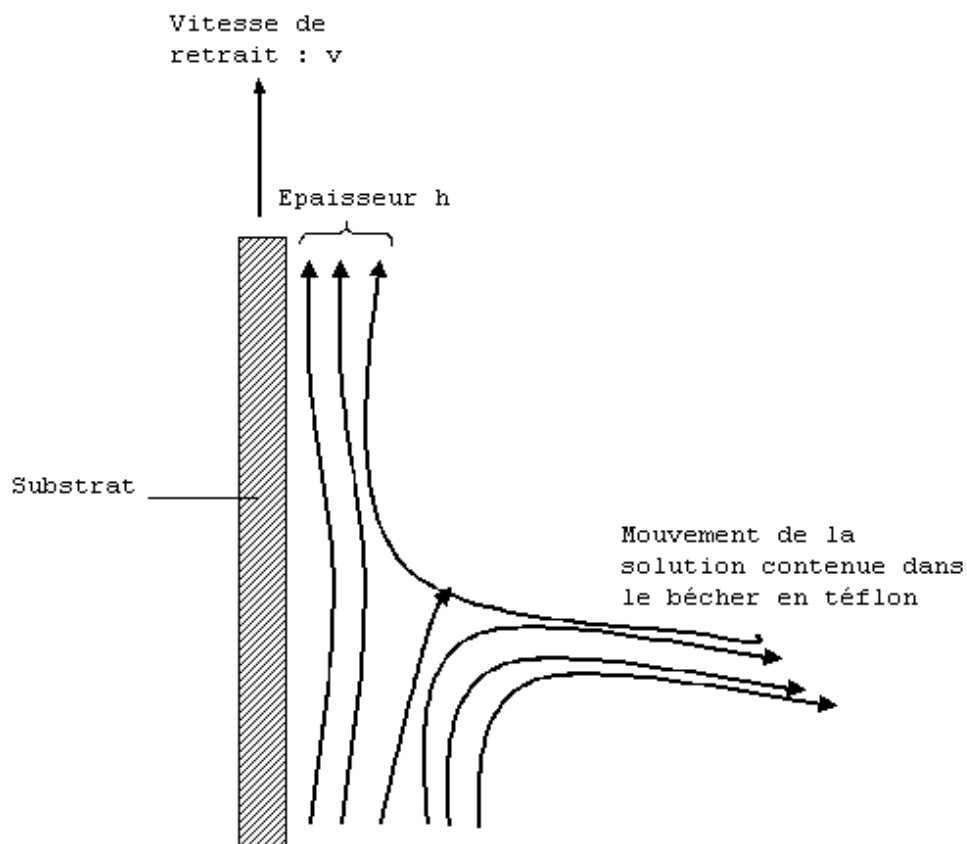


Figure 9. Détail des mouvements du sol lors du trempage-retrait [3]

La texture et les propriétés de la couche dépendent de la taille et de la structure des espèces en solution, de la tension capillaire pendant le séchage et des cinétiques de condensation. En contrôlant ces paramètres, on peut faire varier la porosité de la couche dans une large gamme comme nous avons pu l'expliquer ci-dessus [41].

4.1.2. L'influence de la dilution du sol sur l'épaisseur des films minces

Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec le Docteur Arndt Last, visiteur au Laboratoire Hubert Curien dans le cadre du projet NEMO. Le but de cette étude était de pouvoir prévoir l'épaisseur des couches déposées à partir des paramètres expérimentaux facilement accessibles (dilution du sol et vitesse de tirage).

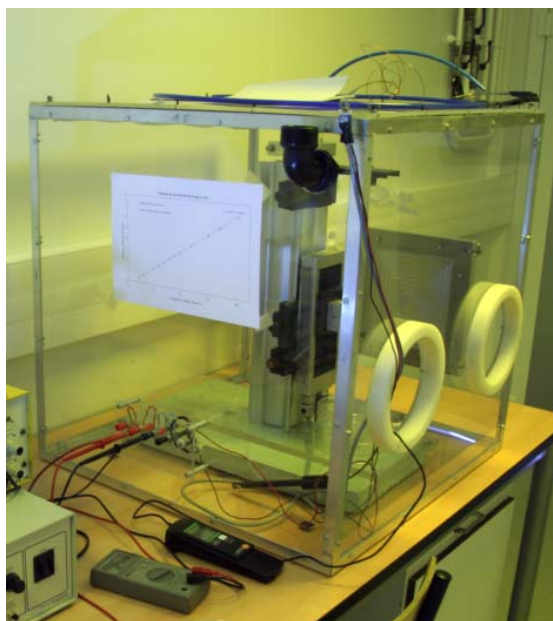


Figure 10. Machine de trempage-retrait disponible au Laboratoire Hubert Curien

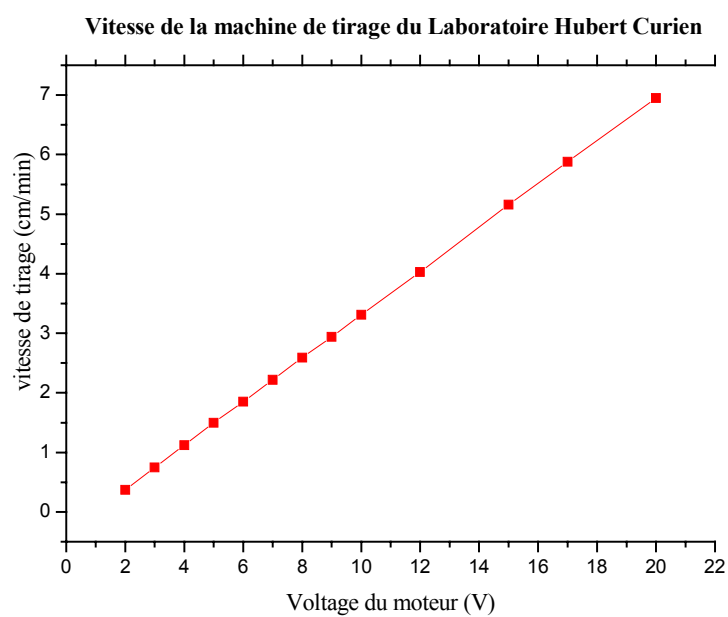


Figure 11. Vitesse de la machine de tirage en fonction de la tension appliquée au moteur

Pour l'étalonnage, une gamme de dilutions dans le propan-1-ol d'un sol Si :Zr :MAA de proportion molaire 10 :4 :4 a été réalisée. L'étude a été réalisée avec un alkoxyde de zirconium mais l'étude pourrait être réalisée à partir d'un sol contenant un alkoxyde de titane (qui changera principalement les propriétés optiques du matériau et non sa viscosité). Les rapports masse de sol:masse de solvant suivant ont été étudiés:

1:0 (pas de dilution), 2:1 (dilution par 1,5), 1:1 (dilution par 2), 1:2 (dilution par 3), 1:3 (dilution par 4), 1:5 (dilution par 6). Les vitesses de tirage ont varié entre 1,64 cm/min et 7 cm/min (figure 12).

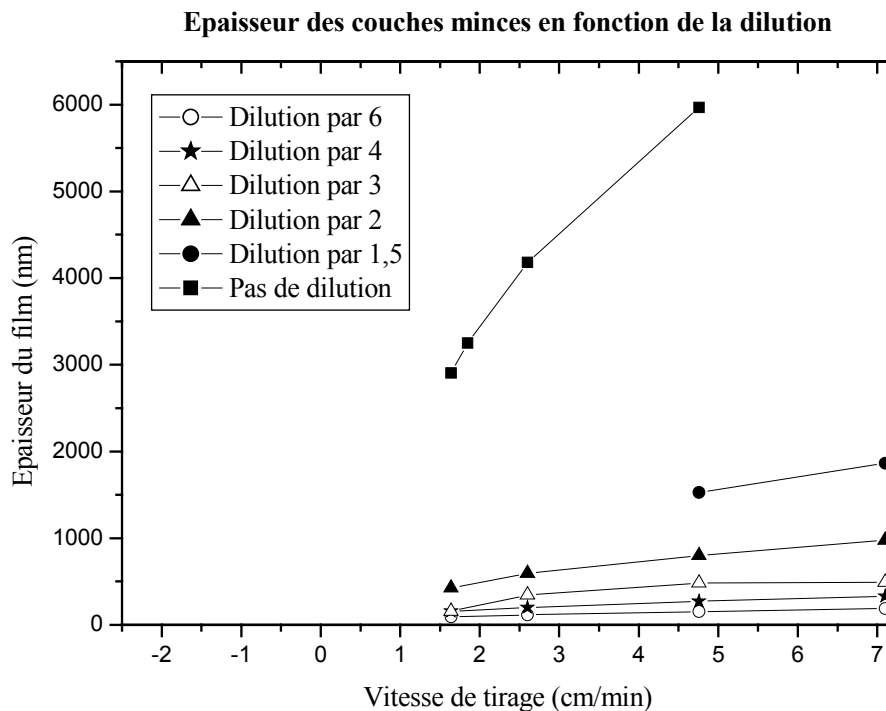


Figure 12. Epaisseur des couches en fonction de la dilution du sol et de la vitesse de tirage

Dans la littérature, deux relations semi-empiriques sont habituellement utilisées pour relier l'épaisseur des couches minces déposées par trempage-retrait et les paramètres physiques du sol :

- Si la viscosité du sol et la vitesse de tirage sont assez grandes, la courbure du ménisque au niveau du substrat diminue. L'épaisseur des couches produites par trempage-retrait peut être calculée selon la formule [3]:

$$d = c \sqrt{\frac{\eta v}{\rho g}} \quad (2.1)$$

Avec d l'épaisseur de la couche, c une constante, η la viscosité, V la vitesse de tirage, ρ la densité du sol et g la constante gravitationnelle. L'équation (2.1) s'adapte bien aux films réalisés à partir de sols dilués moins de 4 fois en masse.

- Si la viscosité du sol et la vitesse de tirage sont assez faibles, la courbure du ménisque augmente. L'épaisseur des couches produites par trempage-retrait peut être calculée par la formule [41]:

$$d = 0,94 \frac{(\eta V)^{2/3}}{\gamma_L^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (2.2)$$

où γ_{LV} est la tension de surface liquide-vapeur. L'équation 2.2 est adaptée à des couches réalisées à partir d'un sol dilué 5 fois avec une vitesse de tirage de $v=15$ cm/min. Dans notre cas, nous voulons pouvoir estimer l'épaisseur de la couche déposée en fonctions de la vitesse de tirage et la dilution du sol qui sont deux paramètres directement accessibles. La viscosité vérifie la loi exponentielle suivante (Rapport interne A. Last) :

$$\eta \propto e^{-f \cdot \frac{m_{solvant}}{m_{sol} + m_{solvant}}} \quad (2.3)$$

Il a été vérifié que la densité du sol est proportionnelle à la dilution :

$$\rho = \frac{1}{m_{sol} + m_{solv.}} (m_{sol} \rho_{sol} + m_{solv.} \rho_{solv.}) \quad (2.4)$$

Avec f une constante, m_{sol} la masse du sol non dilué dans la solution et $m_{solvant}$ la masse du solvant dans la solution. Il a été vérifié que la valeur de la constante f varie peu avec les différents sols. Ces expressions empiriques reportées dans les équations (2.3) et (2.4) permettent une bonne corrélation avec les mesures expérimentales de la figure 12 (rapport interne A. Last).

4.2. La densification par insolation UV

Le séchage et la densification d'un gel se font couramment par voie thermique (comme décrit dans le chapitre 3 pour le cas des couches épaisses). Cependant, la photo-polymérisation amorcée chimiquement permet pour les matériaux qui s'y prêtent d'atteindre l'état solide de façon plus rapide.

Le coût est plus avantageux et le procédé est compatible avec l'utilisation de substrats fragiles de type polymère. Les différents processus chimiques mis en jeu dans les réactions de photopolymérisation sont les suivants :

- L'amorçage

La plupart des monomères polymérisables absorbent les photons de longueur d'onde inférieure à 300 nm. Comme peu de sources lumineuses classiques émettent en dessous de cette longueur d'onde, on utilise généralement des molécules (les photo-amorceurs) capables d'absorber efficacement la lumière et de libérer des espèces actives qui vont amorcer les réactions en chaîne de polymérisation. Le photo-amorceur détermine la profondeur de pénétration de la lumière incidente dans l'échantillon qui gouverne l'étendue de la densification. Selon le photo-amorceur utilisé, les espèces générées peuvent être des radicaux ou des ions. Notre synthèse utilise un photo-amorceur benzoïque (IRGACURE 651 CIBA) qui sous l'effet d'une radiation UV se dissocie pour donner un radical benzoyle et un radical benzyle (figure 13) [42] :

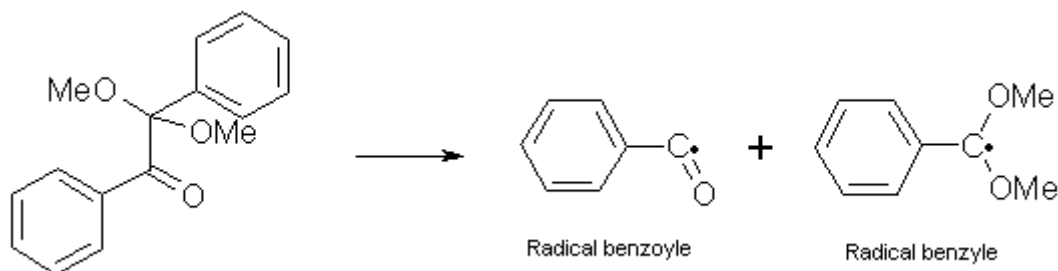


Figure 13. Réaction de photo-dissociation du photoamorceur IRGACURE 651

L'avantage de l'IRGACURE 651 est sa relative simplicité chimique, sa moindre sensibilité à l'effet inhibiteur de l'oxygène et sa très grande vitesse de coupure (10^{10} s^{-1}) qui évite l'intervention d'autres processus élémentaire qui pourrait affecter la création des radicaux.

- La propagation

La propagation est l'étape principale de la polymérisation radicalaire pendant laquelle se forme la chaîne macromoléculaire par addition successive d'unités monomères (figure 14). La réaction de propagation gouverne le degré de polymérisation de la chaîne formée et donc la masse molaire du polymère résultant.

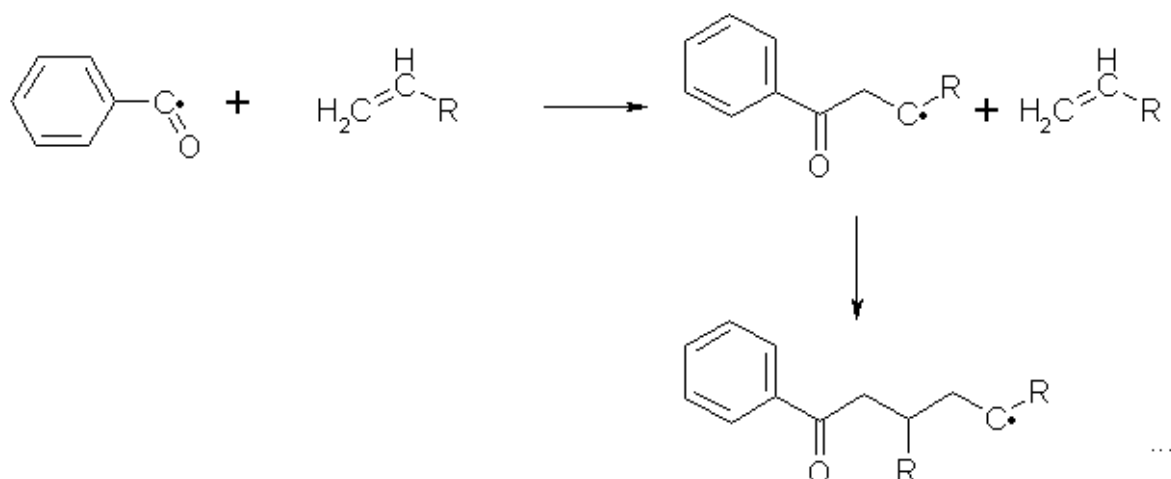


Figure 14. Propagation en chaîne à partir d'un radical provenant de la photoscission de l'IRGACURE 651

- La terminaison

L'étape de terminaison détermine la taille des chaînes polymères. En polymérisation radicalaire, cette terminaison se fait par la réaction de deux radicaux macromoléculaires. Cette réaction peut être soit une addition conduisant à une très longue chaîne macromoléculaire soit une dismutation conduisant à deux chaînes macromoléculaires, l'une contenant une fin de chaîne saturée et l'autre contenant une fin de chaîne insaturée. La proportion relative de ces deux modes de terminaison dépend essentiellement de l'accessibilité des sites radicalaires c'est-à-dire à l'encombrement stérique des sites actifs, de la viscosité du milieu, etc.. La polymérisation sous UV au sein du laboratoire se réalise sous lampe à vapeur de mercure haute pression équipée d'un miroir d'aluminium. Bien que la lampe à vapeur de mercure couvre tout le spectre UV, la bande d'émission à 313 nm [38] est le plus actif. La densité de puissance mesurée à la surface de l'échantillon peut varier de 100 à 900 mW/cm et la température résultant de la radiation infrarouge de la lampe peut varier de 25°C à 80°C mesurée à l'arrière du substrat suivant la puissance et la durée de l'exposition.

Une comparaison des spectres du photo-amorceur (figure 15) et de la source d'irradiation (figure 16). On distingue plusieurs bandes sur le spectre d'émission de la lampe UV (entourés sur le spectre) : 313 nm, 365 nm, 405 nm et 436 nm.

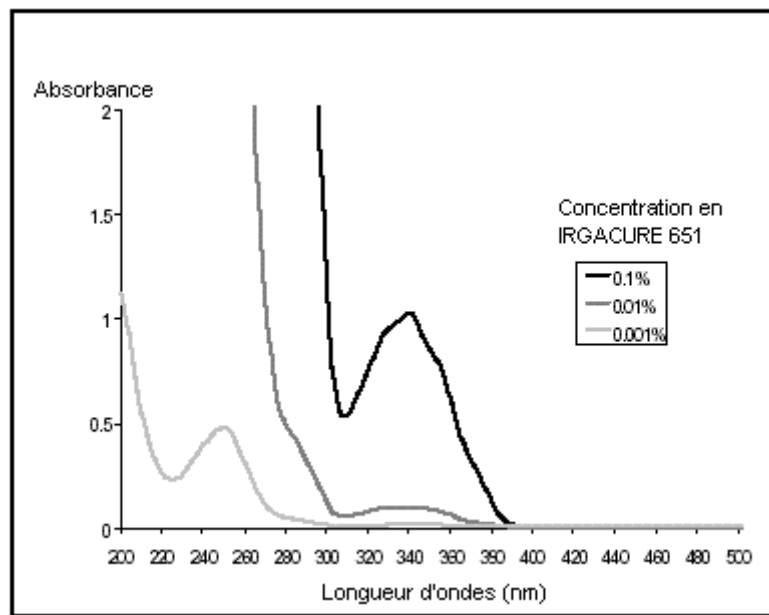


Figure 15. Spectre d'absorption du photoamorceur IRGACURE 651 [43]

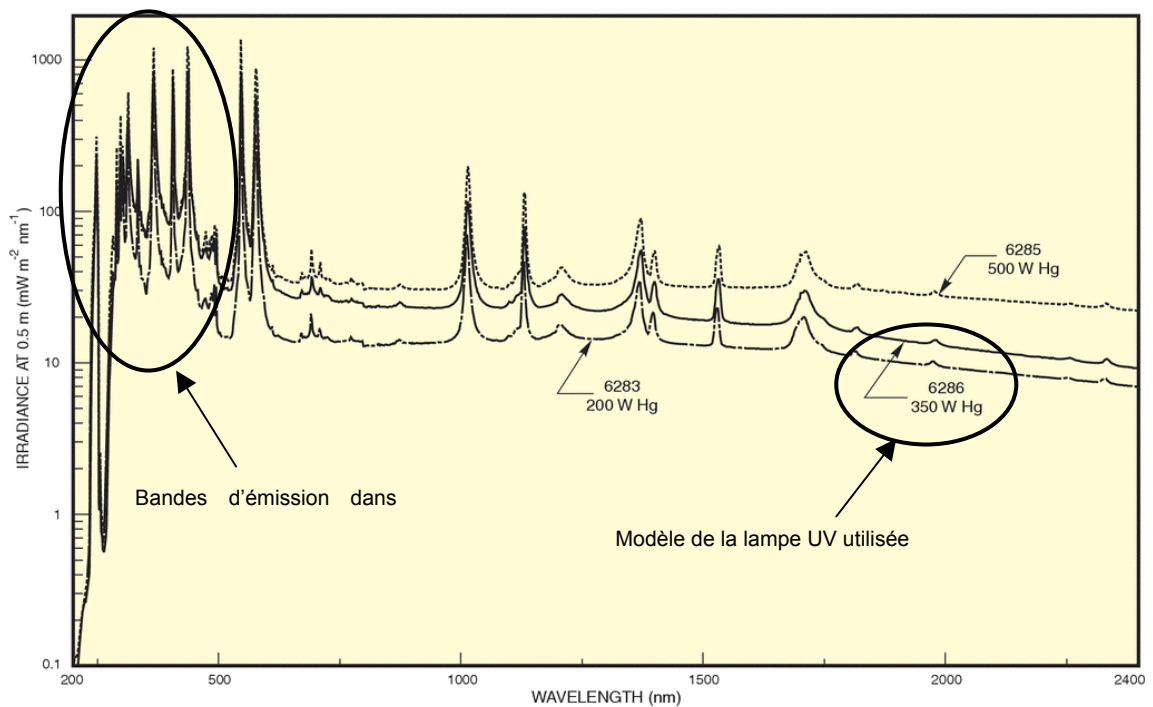


Figure 16. Spectre d'émission de la lampe à vapeur de mercure à haute pression utilisée [44]

Une représentation schématique du matériau après photo-polymérisation est montrée ci-dessous. Les réseaux inorganiques, essentiellement Si-O-Si mais aussi Si-O-Ti et Ti-O-Ti, qui résultent de l'hydrolyse et de la condensation des précurseurs (procédé sol-gel) sont imbriqués avec les réseaux organiques formés par photo-polymérisation des chaînes carbonées des précurseurs. En suivant toutes les étapes de synthèse, on a un réseau inorganique de type silicate où coexistent des oxo-clusters de titane et des chaînes carbonées supportant des liaisons C=C (figure 17).

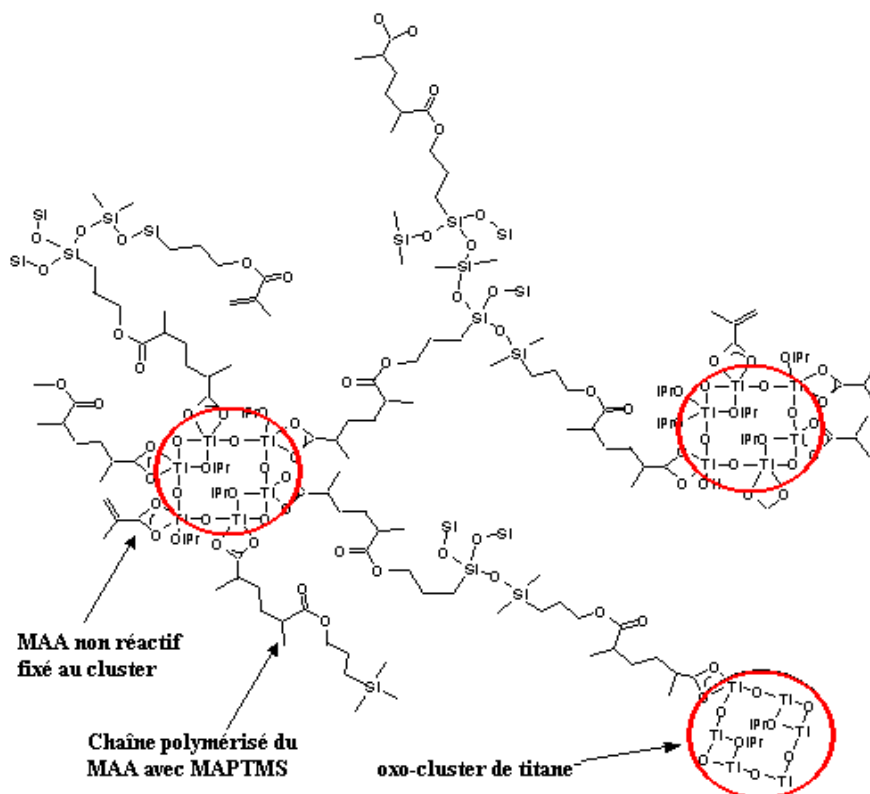


Figure 17. Nano-composite élaboré par voie sol-gel [37]

5. L'étude de la structure du matériau par spectroscopie IRTF

5.1. Introduction

Les modifications structurales induites par traitement UV sont contrôlées par spectroscopie infrarouge dont le principe est expliqué en annexe 1 (p. 151). Le mécanisme de stabilisation de l'alkoxyde de titane par l'agent chélatant, la formation du réseau organique et les changements induits

sur le squelette minéral ont été plus particulièrement étudiés. Les films d'épaisseur environ 5 μm (ou des solutions visqueuses), ont été déposés sur des substrats de silice polie sur les deux faces, qui ne présentent pas de bandes d'absorption dans la gamme de fréquences étudiée.

5.2. Les résultats expérimentaux

5.2.1. Etude du réseau organo-minéral

Une solution de Ti :MAEA a été préparée dans les mêmes conditions stoechiométriques que pour la synthèse du matériau hybride (rapport 2 : 1). MAEA a été ajouté goutte à goutte à l'isopropoxyde de titane et agité pendant quelques secondes à température ambiante avant d'être déposé par trempage-retrait sur un substrat de silicium. Nous avons étudié les modifications chimiques spontanées subies par l'isopropoxyde titane au bout de 5 et de 60 minutes. La solution étant visqueuse, nous l'avons placée entre deux substrats de silice polie sur les deux faces. La réaction spontanée du MAEA avec le $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ est mise en évidence par le spectre de la figure 18. Il a été vérifié que le spectre d'absorption restait stable après 60 minutes. La bande à 1716 cm^{-1} qui ne change pas avec le temps correspond à la liaison carbonyle $\text{C}=\text{O}$ du MAEA qui est pris comme pic de référence. Les bandes d'absorption à 1616 et 1529 cm^{-1} indiquent la formation d'un complexe chelatant. Ils correspondent respectivement à la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ (carbone 1 dans la fig. 7) et à la vibration $\nu(\text{C}=\text{C})$ (carbone 2 et 3 dans la fig. 7) du cycle chelatant. L'augmentation de l'intensité de ces bandes met en évidence la réaction de complexation. Les bandes à 1127 et 995 cm^{-1} dont l'intensité diminue avec le temps pourraient correspondre respectivement à l'élongation de $\text{C}-\text{O}$ et la vibration hors plan de $\text{C}-\text{H}$ voisins de l'atome de titane et formés durant la phase de complexation. Le tableau 4 récapitule les groupements fonctionnels correspondants aux différentes bandes d'absorptions.

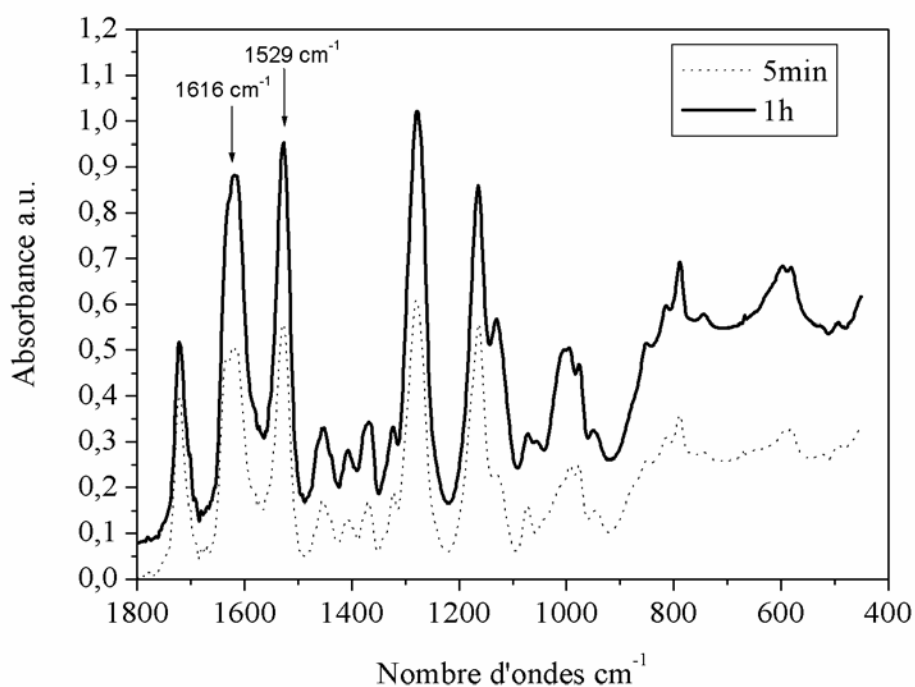


Figure 18. Spectres infrarouge illustrant la complexation du $\text{Ti}(\text{Opr})_4$ après un traitement UV de 5 et 60 minutes

Bandes (cm^{-1})	Groupements fonctionnels correspondants
1720	C=O
1616	C≡O
1529	C≡C
1180	CH ₃
1127	Elongation C-O
995	C-H Hors Plan

Tableau 4. récapitulatif des bandes importantes pour l'interprétation des spectres infrarouges

5.2.2. Formation du réseau organique

L'effet de l'insolation UV, la polymérisation des chaînes méthacrylates liées aux atomes de silicium conduit à la formation d'un réseau organique par liaisons covalentes [37, 45]. La figure 20 montre que la polymérisation entraîne une diminution de l'intensité de la bande C=C à 1634 cm^{-1} et de

la bande CH=C à 816 cm^{-1} . Dans le cas de la formulation comportant l'acide méthacrylique (MAA) comme agent chélatant, il est facile de prendre, comme indicateur de polymérisation, la bande à 1634 cm^{-1} qui diminue régulièrement sous l'action d'un traitement UV [46].

La figure 19 confirme cette diminution quasi totale de la bande à 1634 cm^{-1} , correspondant au C=C, au bout de 10 minutes d'exposition. Ces spectres sont à comparer à ceux de la figure 20 pour lesquels le $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$ a été complexé avec le MAEA.

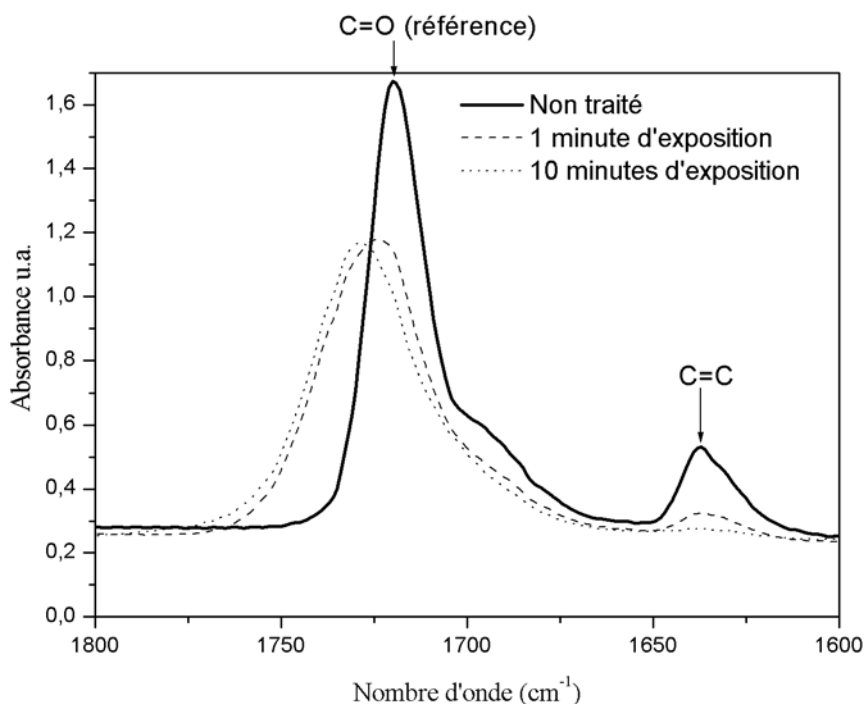


Figure 19. Variation d'intensité de la bande à 1634 cm^{-1} pour un sol hybride réalisé avec de l'acide méthacrylique (MAA) pour complexer le $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$

Cependant, en présence de MAEA, la bande à 1634 cm^{-1} est superposée au pic à 1616 cm^{-1} correspondant à la complexation du $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$. On constate que la bande à 1616 cm^{-1} ne réagit pas lors de la phase de photo-polymérisation contrairement au pic à 1634 cm^{-1} qui se réduira sous la radiation UV. Cette bande ne permet donc pas une réelle estimation de la consommation des C=C du MAPTMS. En effet, la bande à 1616 cm^{-1} , associée au cycle chélatant ne change pas en intensité après 10 minutes montrant ainsi la grande stabilité du complexe de titane dans la molécule. Ainsi la bande à 816 cm^{-1} , CH=C, a été utilisée pour contrôler la photo-polymérisation. La figure 21 montre, pour un échantillon de composition Si:Ti:MAEA de composition 10 :4 :2, l'évolution en transmittance de cette bande en fonction du temps d'insolation et la quasi complète disparition de la double liaison CH=C après 10 minutes de traitement UV sous une densité de puissance de 600 mW/cm^2 .

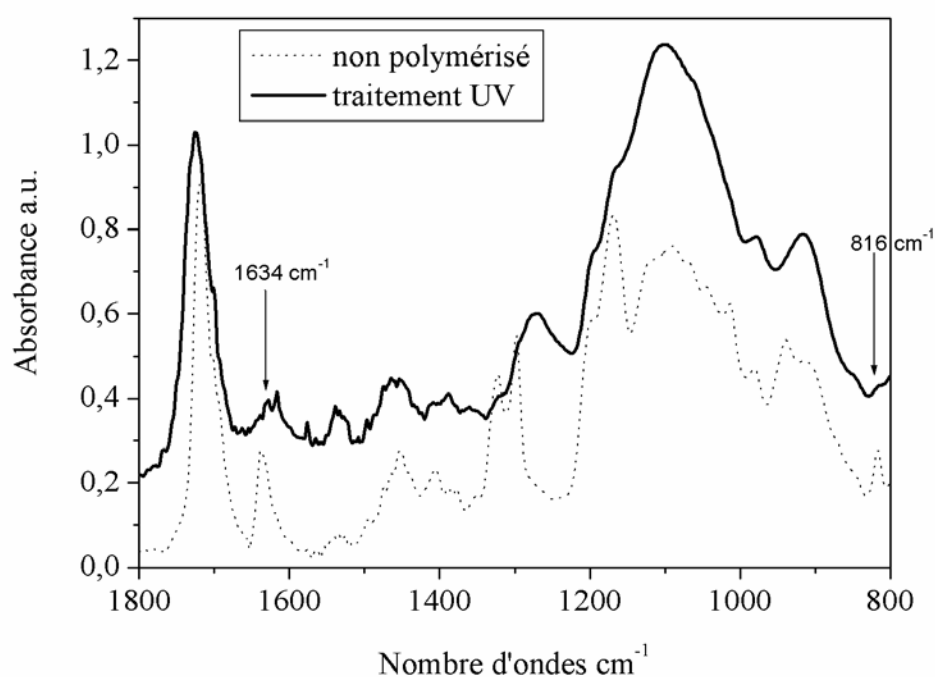


Figure 20. Spectres infrarouges de composition Si :Ti :MAEA de 10 :4 :2 avant et après un traitement UV (30 min. à 600 mW/cm²)

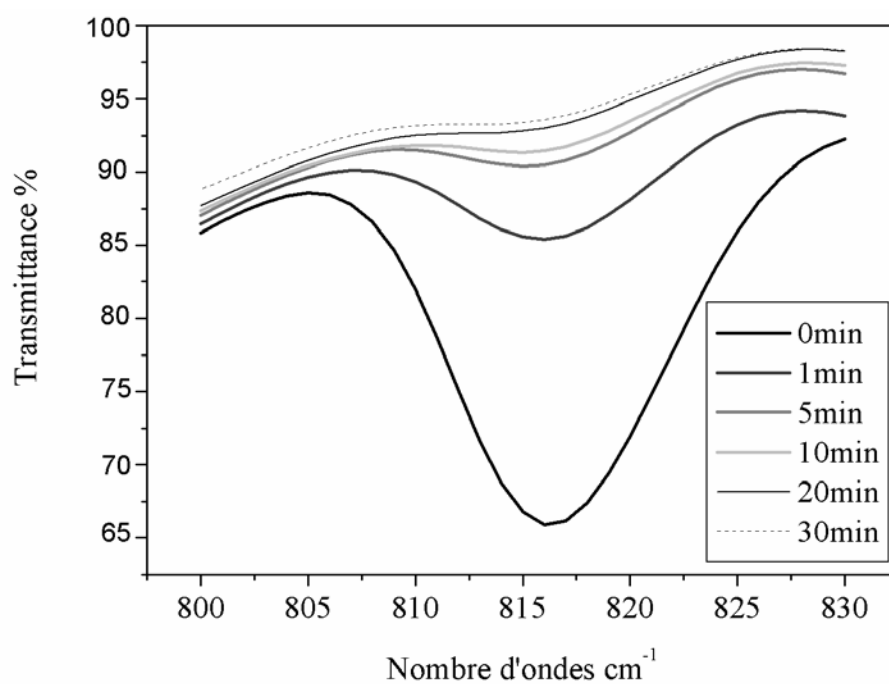


Figure 21. Variation d'intensité du pic CH=C à 816 cm⁻¹ sous insolation (600 mW/cm²) qui est la référence prise pour les solutions avec le MAEA

Pour quantifier le taux de conversion des liaisons C=C en liaison C-C, la bande du C=O à 1716 cm^{-1} a été prise en référence en raison de sa forte intensité et de son aire constante sous irradiation. Comme l'ont noté plusieurs auteurs [38,47], la position de la bande du carbonyle (sous irradiation) est légèrement déviée par rapport à sa position d'origine, 1728 cm^{-1} car C=O perd sa conjugaison avec la fonction vinyl. La figure 22 est un zoom sur la bande du C=O d'un échantillon de composition Si:Ti:MAEA 10:4:2 enregistrée à différents temps d'insolation sous une densité de puissance de 600 mW/cm^2 . La déviation maximale a été observée après 5 minutes d'irradiation. Les courbes ont été normalisées pour que la valeur maximale de transmission soit de 100%.

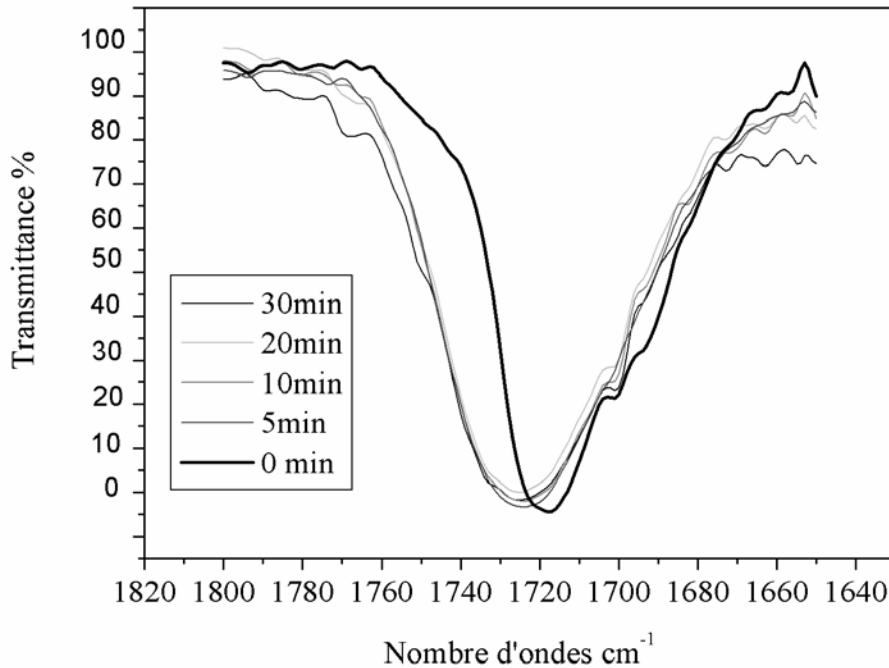


Figure 22. Déplacement de la bande d'absorption de la fonction carbonyle

Le taux de conversion C% de la double liaison en simple liaison C-C a été défini comme le rapport de la quantité résiduelle de C=C à un temps donné, sur la quantité de C=C avant l'irradiation selon la formule 2.7. [38]:

$$C\% = 100 \times \left(1 - \frac{A_t}{A_{tref}} \cdot \frac{A_{oref}}{A_o} \right) \quad (2.7)$$

Où A_t et A_o sont les aires sous les bandes à 816 cm^{-1} pour un temps d'exposition t et $t=0s$, respectivement et A_{oref} et A_{tref} sont les aires sous la bande de référence C=O aux temps t et $t=0s$

respectivement. La figure 23 montre la cinétique du taux de conversion des liaisons C=C en C-C pour différentes compositions de Si :Ti :MAEA (10:4:2, 10:10:5 et 10:12:6), quand l'échantillon a été irradié sous une densité de puissance de 600 mW/cm². L'erreur sur le calcul des aires est estimée à 5% du fait de la difficulté à déterminer précisément la position des minima en particulier pour les petits bandes. Le taux de conversion atteint 60% après 1 minutes d'insolation et se situe aux alentours de 90% après 10 minutes d'insolation pour toutes les compositions. Dans le cas du composé 10:12:6 ont note un léger retard à la photo-polymérisation qui peut être attribué au plus grand encombrement stérique du milieu.

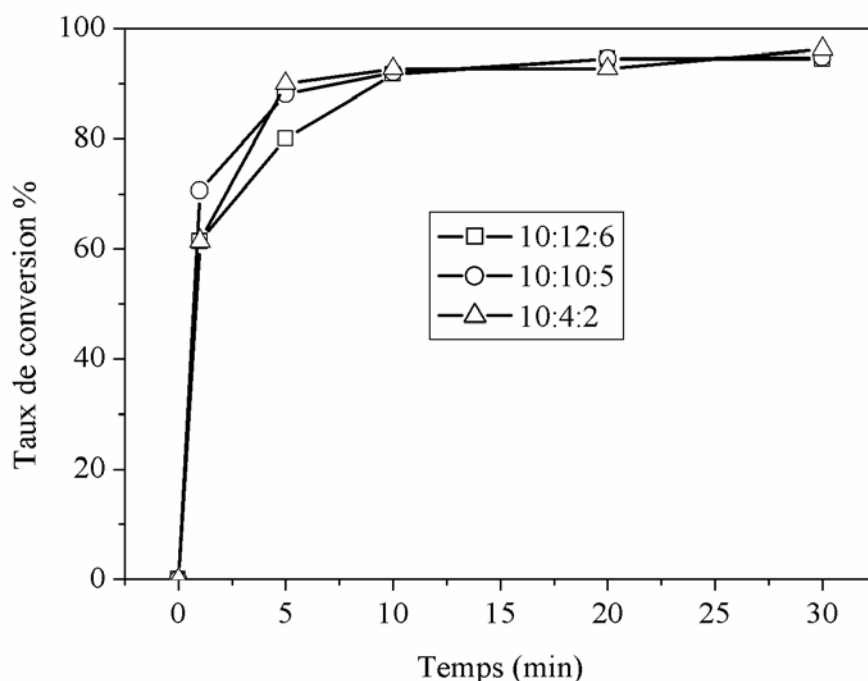


Figure 23. Influence de la concentration en $\text{Ti}(\text{Opr})_4$ (sur le rapport Si :Ti :MAEA) sur la cinétique de photo polymérisation

L'effet de la densité de puissance a également été étudié (figure 24) pour la composition 10:12:6 à deux densités de puissance différentes (130 mW/cm² et 600 mW/cm²). Bien que le rapport de conversion maximal soit atteint dans les deux cas, le mécanisme de photo-polymérisation est largement plus rapide avec une densité de puissance plus grande : il faut environ 30 minutes pour atteindre ce maximum avec 130 mW/cm² alors que 5 minutes suffisent avec 600 mW/cm².

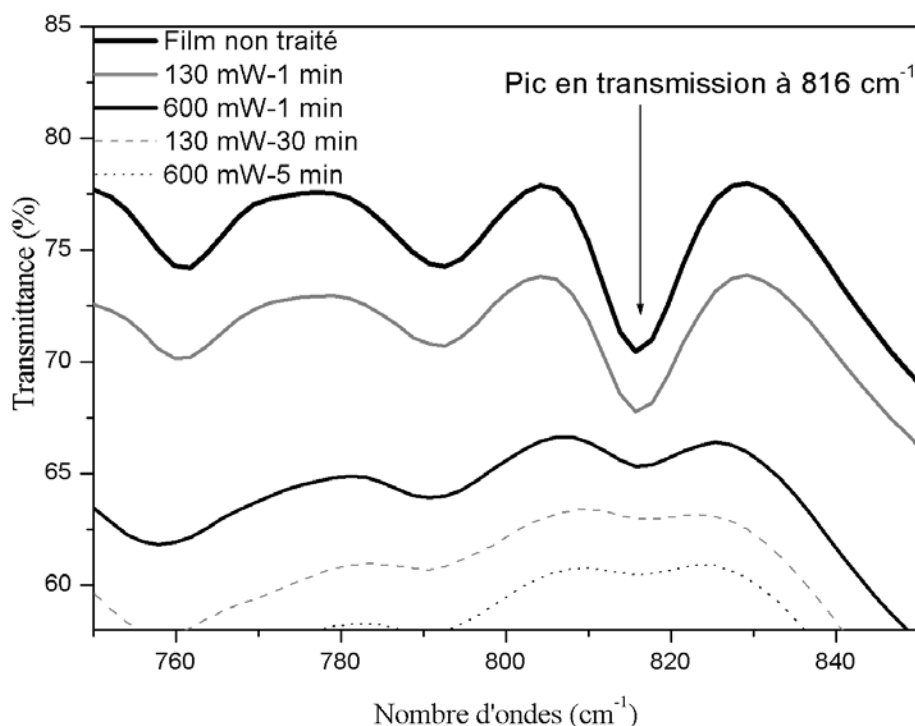


Figure 24. Photopolymérisation du film hybride Si :Ti :MAEA de proportion molaire 10 :12 :6 à différentes densités de puissance (130 mW/cm² et 600 mW/cm²)

5.2.3. Les modifications structurales du réseau inorganique

Des modifications du réseau inorganique résultant de la polymérisation photoinduite ont été rapportées dans la littérature [48]. Dans notre matériau, ce phénomène a également lieu et a été observé dans la gamme de nombres d'ondes de 1250 à 800 cm⁻¹. La figure 25 compare les spectres d'absorption de la composition 10:4:2 avant et après un traitement UV (600 mW/cm²). La diminution en intensité de la vibration d'élongation du groupe méthoxy Si-O-CH₃ à 1167 cm⁻¹ est directement reliée à la formation de pont Si-O-Si ou Si-O-Ti [48]. En effet, la diminution de l'élongation asymétrique Si-O-Si est observée par le large et intense pic d'absorption avec un maximum à 1084 cm⁻¹ [49-50]. La diminution du pic de Si-OH à 932 cm⁻¹ indique la consommation des groupes hydroxyles sous irradiation. Ces changements significatifs durant la polymérisation radicalaire, confirment que le traitement UV mène à la décomposition des liaisons Si-O-CH₃ et Si-OH et à la densification du réseau inorganique Si-O-Si et Si-O-Ti.

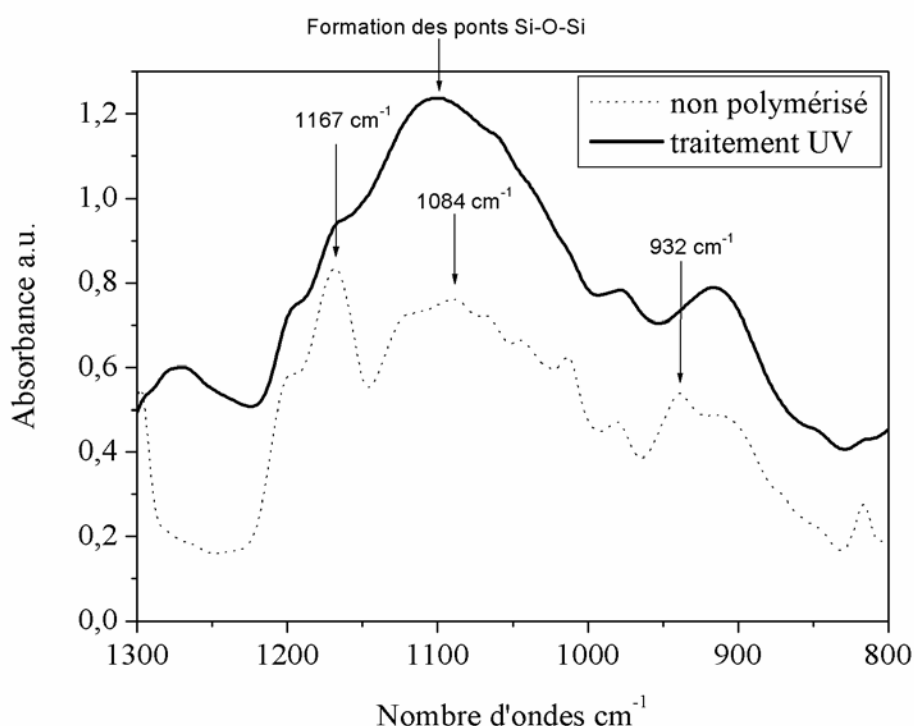


Figure 25. Spectre infrarouge de la composition 10 : 4 : 2 montrant les changements structuraux avant et après polymérisation (30 min à 600 mW/cm²)

La participation de $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$ à la formation du matériau densifié a été spécialement étudiée par la comparaison des spectres d'absorption de deux compositions différentes : 10:4:2 et 10:12:6 (figure 26). On rappelle que les bandes à 1616 et 1529 cm^{-1} sont associées aux vibrations C=O et C=C de la complexation du $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$. Les bandes à 980 et 910 cm^{-1} sont attribuées aux elongations de Si-O-Ti et cette dernière est superposée à une vibration résiduelle de Si-OH à 932 cm^{-1} . Il est important de noter que les bandes à 1167 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} attribuées respectivement au Si-O-CH₃ et à la partie organique ($\delta\text{C-CH}$) sont toujours présentes dans l'échantillon avec une forte concentration en $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$ [51]. Malgré l'efficacité de la polymérisation organique (C%~90%) observée dans cet échantillon, on peut dire que les réactions de condensation menant à la formation de Si-O-Si et Si-O-Ti sont limitées par l'encombrement stérique. En effet, l'ajout en grande quantité du précurseur de titane limite l'hydrolyse et la condensation des liaisons résiduelles piégées dans le cœur du réseau. Cette hypothèse a été utilisée dans le paragraphe suivant pour expliquer la valeur limite de l'indice de réfraction mesuré pour des échantillons contenant une forte concentration en $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$.

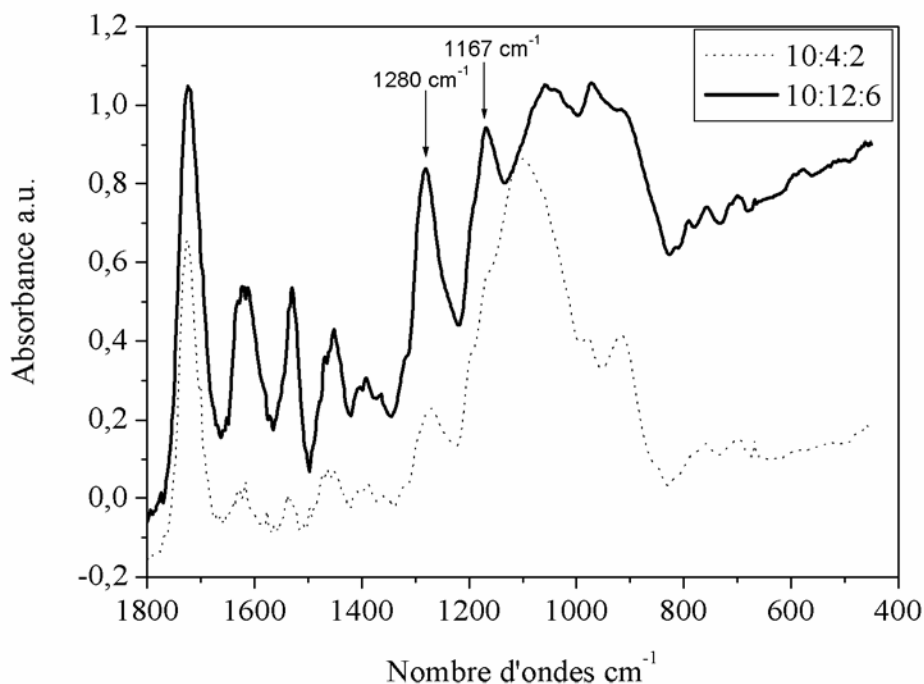


Figure 26. Spectres d'absorption infrarouges de deux composition molaire Si :Ti :MAEA 10 :4 :2 et 10 :12 :6 après 30 minutes d'un traitement UV

En conclusion, la stabilisation de l'isopropoxyde de titane avec le MAEA permet d'augmenter la quantité de $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$ introduite dans la base silicate organiquement modifiée pour atteindre un rapport maximal de Si :Ti de 10 : 12 (contre seulement 10:4 avec l'acide méthacrylique). Bien que les spectres infrarouges résultants soient plus compliqués à analyser qu'avec le MAA du fait, en particulier, de la superposition de la bande C=C à 1634 cm^{-1} et des bandes de complexation de l'isopropoxyde de titane, il est toujours possible de quantifier le rapport de conversion de C=C en C-C grâce à la bande d'absorption à 816 cm^{-1} . La conversion maximale, de l'ordre de 90% est similaire à celle obtenue avec le MAA [52]. La complexation du titane est stable sous l'irradiation UV et mise en évidence par les bandes à 1616 cm^{-1} et 1529 cm^{-1} qui sont toujours présentes dans l'échantillon traité. De plus, pour les hautes concentrations en $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$, les bandes à 1167 cm^{-1} et 1280 cm^{-1} indiquent que la condensation du réseau inorganique n'est pas complète probablement du fait de l'encombrement stérique du matériau. Les interactions entre la formation des réseaux inorganique et organique, mise en évidence par de nombreux auteurs, a été confirmée [53].

6. Les propriétés optiques

Les spectres de transmission et l'indice de réfraction des matériaux hybrides polymérisés ont été étudiés dans la gamme de longueur d'onde UV, Visible et proche infrarouge. Les mesures de transmission ont été réalisées avec un spectrophotomètre Perkin Elmer lambda 900. Le principe de la mesure est expliqué en annexe 2 (p.155). Des films d'environ 5 μm d'épaisseur ont été déposés par trempage-retrait sur un substrat de quartz puis insolés durant 30 minutes sous une densité de puissance de 600 mW/cm^2 pour une densification complète du matériau. L'observation visuelle montre que quelque soit la composition, les films sont transparents et ne dispersent pas la lumière. La figure 27 présente les spectres caractéristiques de films préparés à partir de sol contenant différents rapports molaires Si :Ti (entre 10:1 et 10 :12) et préparés avec différents agents chelatants (MAA et MAEA). Les valeurs numériques des transmissions présentées ici sont celles des films seuls, le substrat de quartz ayant été pris comme référence [51]. La comparaison des spectres met en évidence une perte en transmission (aux alentours de 410 nm) plus rapide pour le film contenant du MAEA. Cela est sans doute dû aux fonctions conjuguées plus importantes dans le composé MAEA que dans le composé MAA. De ce fait, son absorption est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde. Pour les plus fortes concentrations en $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$ l'absorption est déplacée vers les plus grandes longueurs d'ondes. Une transmission de 90% a été atteinte à 385 nm pour 10:1:MAEA, 430 nm pour 10:4:MAEA et 10:4:MAA et 470 nm pour 10:12:MAEA. Ce déplacement, également observable en présence de MAA est attribué à l'absorption du complexe Ti-MAEA [54], et se confirme par la coloration jaune des films ayant une forte concentration en $\text{Ti}(\text{Opr}^i)_4$. En regardant de plus près les spectres, on peut observer des oscillations dont la période augmente avec la longueur d'onde. Ces oscillations sont dues aux multi-réflexions dans la couche mince [55].

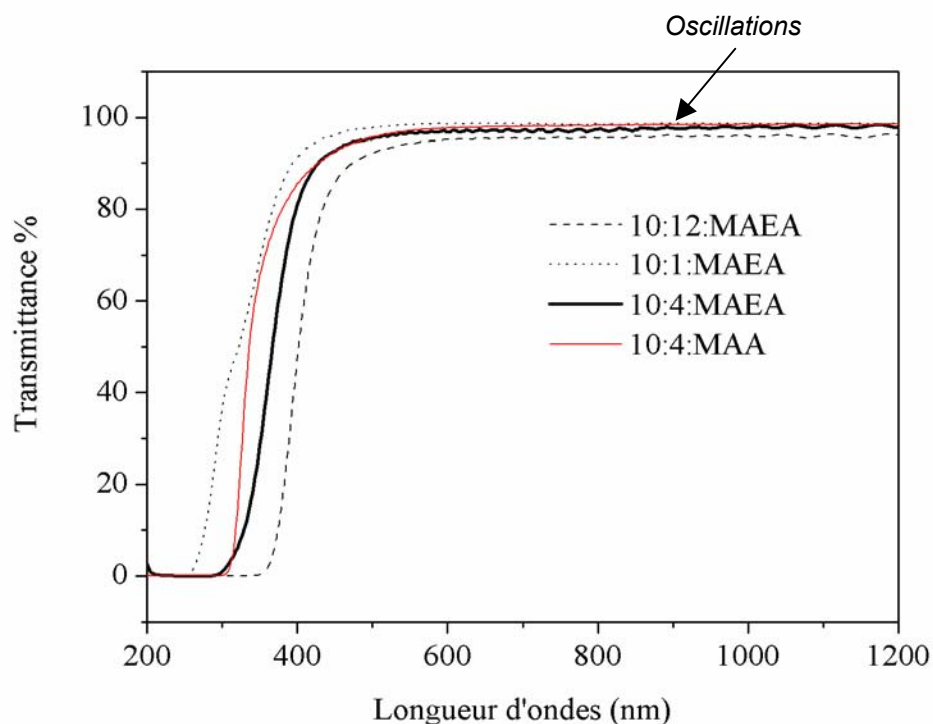


Figure 27. Les spectres UV-Vis-NIR de films hybrides avec une augmentation de la quantité de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ et différents agents chélatants MAEA et MAA avec un substrat de quartz comme référence

Les indices de réfraction sont mesurés par une méthode de lignes noires [56] à la longueur d'onde de 632,8 nm (annexe 3 p. 158). La finesse des lignes noires observées est une indication de la qualité optique de la couche (faible absorption et diffusion). La figure 28 montre les valeurs d'indice obtenues pour différentes composition en Si:Ti avec les deux agents chélatants étudiés, MAA et MAEA. Pour des rapports plus bas que 10:4, le changement d'agent chélatant n'entraîne pas de différence significative et prouve que seule la quantité de $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ influence l'indice de réfraction. L'augmentation de l'indice de réfraction proportionnelle à la concentration en $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$ a été observée avec le MAEA, jusqu'à une valeur maximale de 1,59 obtenue pour un rapport de Si:Ti:MAEA de 10:10:5. Pour des concentrations supérieures (10:12:6), l'indice de réfraction reste constant. Nous attribuons cette saturation à l'encombrement stérique du titane complexé qui entre en compétition avec la formation du réseau silicate mise en évidence par une étude infrarouge (figure 25 et 26) et qui limite le degré de densification du matériau [29-34]. La limitation de l'indice qui a également été observée par d'autres auteurs [57] peut être également due à la présence d'alcool qui accompagne le procédé sol-gel et est ensuite piégé dans les films de quelques microns.

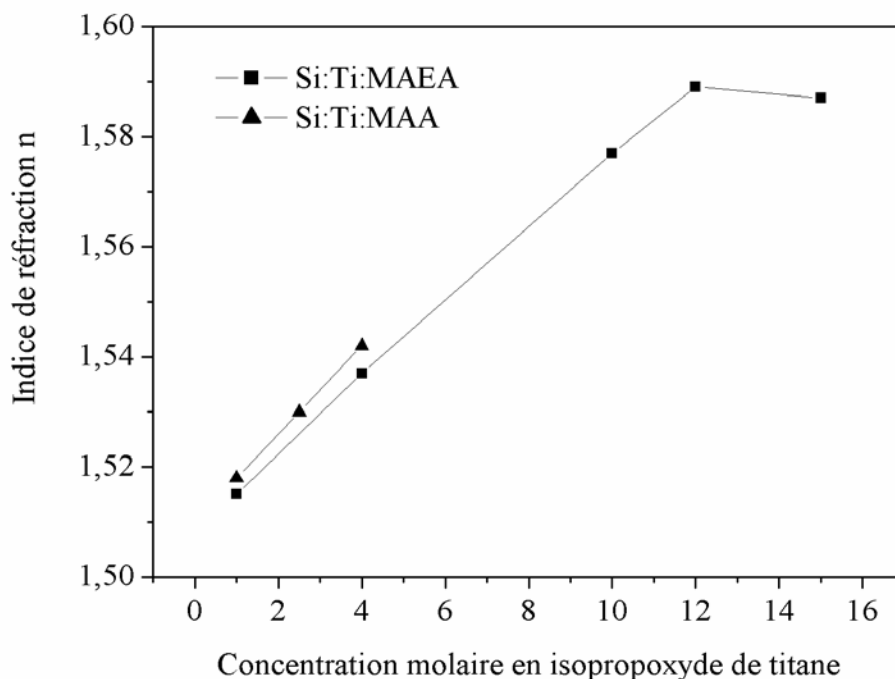


Figure 28. Variation de l'indice de réfraction Δn en fonction de la quantité de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ pour deux agents chélatants MAA et MAEA

7. Conclusion

Un matériau hybride silica-titanate d'indice variable a été élaboré avec succès en jouant sur l'agent chélatant de l'isopropoxyde de titane. La densification du matériau est obtenue par insolation UV durant des temps relativement courts (de l'ordre de 10 minutes pour des couches de 5 μm d'épaisseur) et le suivi par spectroscopie infrarouge de la formation du réseau organique montre une densification satisfaisante. L'indice de réfraction augmente avec la concentration de précurseur de titane dans le sol (entre 1,5 à 1,59 à 632,8 nm). Par ailleurs, les spectres UV-Visible confirment les bonnes qualités optiques du matériau malgré l'augmentation de l'absorption vers les courtes longueurs d'ondes quand la concentration en alkoxyde de titane augmente. Enfin, le procédé de synthèse est simple à mettre en oeuvre.

Chapitre 3. Développement de films épais par voie sol-gel

3.1. Le cahier des charges	57
3.2. L'Etat de L'art	57
3.3. La préparation des sols	59
3.3.1. La composition chimique	59
3.3.2. Le contrôle de la viscosité	59
3.4. La mise en forme	64
3.5. La densification des films par voie thermique	66
3.6. La caractérisation	67
3.6.1. Le suivi par IRTF de la structure moléculaire	67
3.6.2. La transmission optique sur le spectre UV-Vis-Proche IR	70
3.6.3. La mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie	71
3.7. Conclusion	73

1. Le cahier des charges

Du fait des tensions internes générées par les forces capillaires durant le procédé de séchage, il est difficile de fabriquer des films inorganiques d'épaisseur supérieure à quelques centaines de nanomètres avec le procédé sol-gel. Dans les HOI, la composante organique apporte de la flexibilité et de la plasticité à la matrice inorganique ce qui permet d'éviter des fissures lors de la densification. Dans ce travail de thèse, les films épais vont être utilisés comme guides d'ondes fortement multimodes d'épaisseur voisine de 50 μm pour être compatibles avec le diamètre du cœur d'une fibre optique multimode. L'absorption doit être faible dans le visible et le proche IR, et les films doivent avoir une faible rugosité. La difficulté sera d'obtenir une densification relativement rapide et complète par traitement UV ou thermique et un indice de réfraction supérieur à 1,505 (indice des substrats de verre standard à 633 nm). Enfin, le film devra être compatible avec de nombreux substrats et plus particulièrement l'époxy couramment utilisé dans les dispositifs d'interconnexion optique. Le tableau ci-dessous est un récapitulatif du cahier des charges.

CRITERES	OBJECTIFS
Mise en forme	Epaisseur des films : 50 μm Compatible avec de nombreux substrats
Propriétés physiques	Transparence Faible Perte par propagation Faible rugosité Indice de réfraction > 1.505
Propriétés chimiques	Densification facile

Tableau 5. Cahier des charges pour la réalisation de films épais par voie sol-gel

2. L'état de l'art

Pour la fabrication de films épais, l'étape de densification est sans doute la plus sensible et la plus contraignante du fait de la présence de fortes contraintes résiduelles de traction qui apparaissent lors de l'expulsion du solvant pendant le séchage. D'une façon générale, des structures multicouches ou des polymères commerciaux sont utilisés pour réaliser des films épais de l'ordre de la cinquantaine de microns. La réalisation de films en une seule étape, avec un matériau hybride, permettrait de réduire les coûts ou les problèmes liés aux interfaces des structures multicouches et d'améliorer les

propriétés mécaniques des polymères. On note qu'il n'existe à ce jour que peu de littérature décrivant la fabrication de couches épaisses hybrides. J'exposerai dans ce paragraphe, deux exemples.

B. Mena et al. [58] décrivent une façon simple de fabriquer des films hybrides de 50 à 150 μm à partir d'un procédé « multi-étapes » par tournette. Un sol de polyphenylsiloxane est épaissi par un traitement thermique de 2h à 125°C sous vide. Une petite quantité de solution est déposée sur le substrat et repose pendant 1 minute avant les 4 étapes de rotation à :

- 100 tours/min pendant 900 secondes pour étendre le gel
- 300 tours/min pendant 30s (si l'accélération est trop rapide cela peut provoquer des stries)
- 500 tours/min pendant 30s pour évaporer complètement le solvant et homogénéiser les bords
- 800 tours/min pendant 30s, pour réduire les effets de bords et le film résultant est homogène sur un substrat de 3,75 cm^2 .

L'épaisseur du film de l'étape 1 à l'étape 4 passe de 111 à 50 μm . L'indice du film est compris entre 1,565 et 1,585 à 633 nm suivant la composition choisie. De plus, le film a une forte transmittance (> 80%) sur la plage de longueur d'ondes 280 à 800 nm.

Sunho Jeong et Jooho Moon ont cherché à réaliser des guides d'ondes optiques en matériau HOI (mélange de MAPTMS-TEOS) [43] d'une épaisseur de 25 μm . L'épaississement du sol se fait par évaporation du solvant pendant 5h grâce dans un bain-marie à 25°C sous azote. Les films sont réalisés par centrifugation (1000 tours/min pendant 40s) et atteignent une épaisseur de 22 μm en une seule étape. Ils sont ensuite densifiés par UV (25 J/cm^2) puis par un traitement thermique (150° pendant 2h) et atteignent par ce biais un indice de réfraction de 1,485. On note que les films épaiss sont transparents dans le visible et le proche IR.

	B. Mena et al.	S. Jeong et al
Composition	Polyphenylsiloxane	Mélange MAPTMS-TEOS
Epaississement du sol	Dans une étuve sous vide à 125°C pendant 2h	Evaporation pendant 5h dans un bain marie à 25°C sous azote
Dépôts	Tournette : 1 dépôt mais 4 étapes de rotation (temps : 1000s)	Tournette : 1 étape (Temps : 40s)
Epaisseur	50 μm	> 20 μm
Densification	50°C pendant 30 min	Thermique : 150°C pendant 2h
Indice de réfraction (633 nm)	Indice modulable de 1,565 à 1,585	1,485
Transmittance	>88% de 280 nm à 800 nm	99% de 500 nm à 2500 nm

Tableau 6. Récapitulatif de l'état de l'art sur les films épaiss élaborés par voie sol-gel

B. Menaa ont réussi un challenge technologique puisque les films de polyphenylsiloxane élaborés par voie sol-gel ont une forte épaisseur, leur densification est simple et leur indice de réfraction est fort et modulable sur 0,02 unité. S. Jeong fabrique des films épais à partir de précurseur proche de ce que nous utilisons (base silicate MAPTMS-TEOS). Leur travail est une première étape sur laquelle nous pourrions nous appuyer pour réaliser des films plus épais (50µm) et d'indice de réfraction plus grand (>1,485).

3. La préparation des sols

3.1. La composition chimique

Le sol est préparé suivant un protocole similaire à celui décrit au paragraphe (2.3.1.). L'alkoxyde de zirconium (Zr) a été préféré pour sa transparence alors que l'isopropoxyde de titane a tendance à jaunir sous UV (bandes d'absorption décalée vers les longueurs d'ondes du visible). Nous avons choisi de préparer un sol de Si : Zr de proportion molaire 10 :4 . En effet, une quantité non négligeable d'isopropoxyde de zirconium permet la fabrication de sol de viscosité moyenne et permettra la fabrication de film épais d'indice de réfraction suffisamment grand. Deux voies ont été menées en parallèle :

- Une voie standard à partir d'un sol dont les précurseurs sont inchangés : on retrouvera le MAPTMS comme base silicate et le MAA comme agent chelatant de l'alkoxyde de zirconium.
- Une voie « organique » qui utilise un sol de composition Si : Zr : MAA à laquelle nous ajoutons l'acrylate de butyle (AB). Pour diminuer les contraintes lors du séchage, nous avons choisi de synthétiser des couches dont la ductilité serait induite par l'augmentation de la matière organique dans le sol. L'acrylate de butyle semble être un bon candidat grâce à sa fonction insaturée. Cet agent sera ajouté à la fin de la synthèse réalisée par voie sol-gel. Cette idée est issue d'une collaboration avec le laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques.

3.2. Le contrôle de la viscosité

La stratégie que nous avons choisie pour fabriquer des couches épaisses est d'augmenter la viscosité du sol avant dépôt. Plusieurs procédés ont été utilisés sachant que la solution hybride se densifie sous la chaleur et sous les rayonnements UV : chauffage au bain-Marie ou dans une étuve, insolation UV ou évaporation à température proche de l'ambiante.

Le chauffage au bain-marie s'est avéré inefficace (après 3 jours dans une eau à 40°C on n'observe pas visuellement d'augmentation de la viscosité). Un chauffage en étuve a permis

d'augmenter la viscosité en laissant un flacon ouvert à une température de 60°C pendant 1h. Cependant, les couches obtenues sont très rugueuses vraisemblablement du fait de l'absence d'agitation pendant la phase d'épaississement (inhomogénéité de la polymérisation) (figure 29).

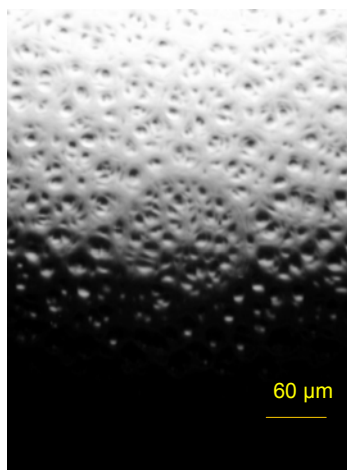


Figure 29. Grossissement réalisé au microscope optique montrant le détail d'une surface rugueuse d'un échantillon fait avec un sol traité 1 h à 60 °C en étuve (hauteur de l'image 5mm)

Si on place avant dépôt 10g de sol sous agitation dans un flacon ouvert sous la lampe à vapeur de mercure, le liquide s'épaissit très brusquement et gélifie. A titre d'exemple il suffit de 55 s sous une densité de puissance de 176 mW/cm² et 11 s à 600 mW/cm². La méthode est beaucoup trop violente puisqu'on constate l'apparition de « grumeaux » au cœur du fluide. Par ailleurs, le processus est difficile à contrôler car la transition sol-gel se fait en l'espace de quelques secondes; la vitesse d'agitation et la quantité de sol influent également sur le temps de gélification. Ces expériences ont montré que la sensibilité des sols hybrides à la chaleur et à l'UV nécessite une technique douce pour augmenter leur viscosité. Aussi, le sol a été placé sous agitation (dans un flacon ouvert) à une température proche de 25° et sous un taux d'humidité de 55%. Sous cette atmosphère, le sol s'épaissit en quelques heures suivant la quantité contenue dans la flacon. A titre d'exemple, 10g de sol s'épaississent, sous ces conditions, en 1h30 tandis que 20g de sol s'épaississent au bout de 4h. L'épaississement sera ensuite mesuré grâce à une mesure de la viscosité du sol.

Après avoir déterminé le mode opératoire le plus adapté à notre formulation, nous souhaitons mesurer la viscosité obtenue de façon à pouvoir reproduire les conditions expérimentales de dépôt. Dans le cas des liquides visqueux, les rhéomètres permettent de mesurer la viscosité en fonction du gradient de cisaillement d'un fluide et fonctionnent de la façon suivante : entre deux plaques parallèles de grandes dimensions séparées d'une distance au centre du cône e (0,0024 mm), on place l'échantillon à étudier. Une des plaques est ensuite entraînées en rotation parallèlement à la première qui est maintenue immobile. La vitesse de la plaque est mesurée. Pour de faibles vitesses, le mouvement de la plaque induit dans le fluide un écoulement laminaire de cisaillement pur. Un gradient

de déformation est appliqué sur l'échantillon par rotation de la plaque. Le taux de cisaillement imposé sur le fluide est égal à V/e où V est la vitesse de rotation et e est l'entrefer. Dans le cas d'un fluide simple, la viscosité est indépendante du taux de cisaillement appliqué : le fluide est dit Newtonien. La figure 30 montre la cellule de mesure du rhéomètre cône-plan utilisé et la figure 31 est un schéma simplifié d'un rhéomètre cône-plan.

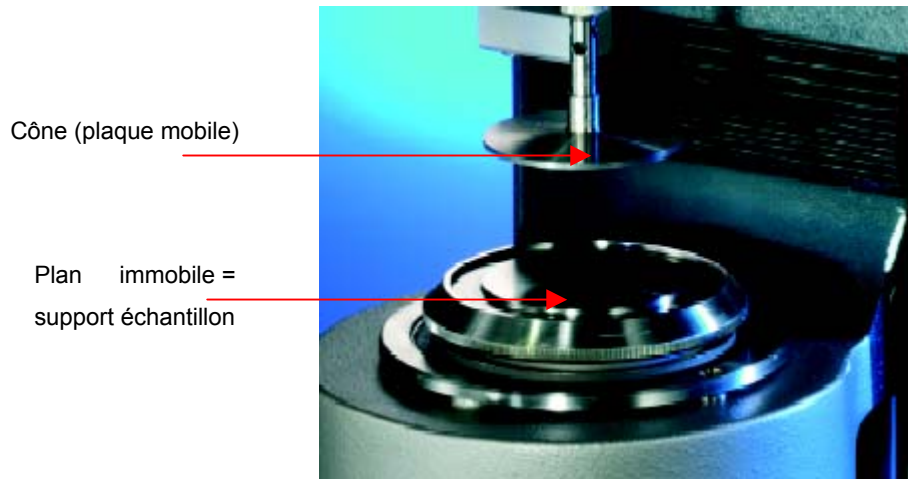


Figure 30. Photographie du Rhéomètre « Rhéostress » utilisé

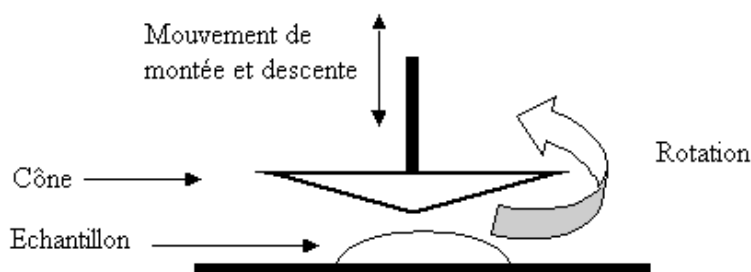


Figure 31. Schéma d'un rhéomètre cône-plan

Dans un premier temps, on enregistre la contrainte appliquée en fonction de la vitesse de cisaillement. Les fluides Newtoniens purement visqueux sont des milieux qui dissipent leur énergie de déformation lors de leur écoulement. Lorsque la contrainte est supprimée, ils gardent donc leur état déformé. Dans ce cas, la contrainte de cisaillement est proportionnelle à la vitesse de déformation microscopique $\dot{\gamma}$ (1/s) : $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$ avec τ la contrainte de cisaillement, η la viscosité et $\dot{\gamma}$ la vitesse de rotation. L'expérience a été réalisée sur un sol Si :Zr :MAA 10 :4 :4 épaissi après une évaporation

sous agitation à 26°C pendant 2h. Les résultats obtenus (figure 32) sont en accord avec les rhéogrammes caractéristiques des fluides newtoniens puisque la contrainte est pour ainsi dire, proportionnelle à la vitesse de cisaillement selon l'équation $\tau = 2,8605.\dot{\gamma}-2,2237$ avec τ la contrainte de cisaillement et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement.

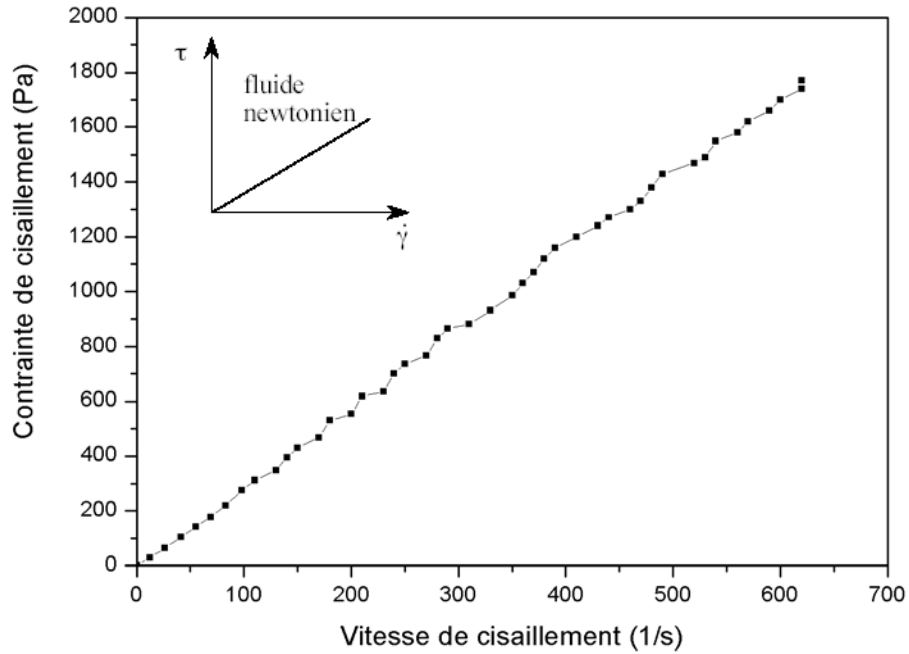


Figure 32. Evolution de la contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement

Dans un deuxième temps, nous avons fixé la vitesse de rotation à 200 s^{-1} et nous avons étudié l'évolution de la viscosité au cours du temps, ce qui permet de déterminer une valeur moyenne de la viscosité (figure 33).

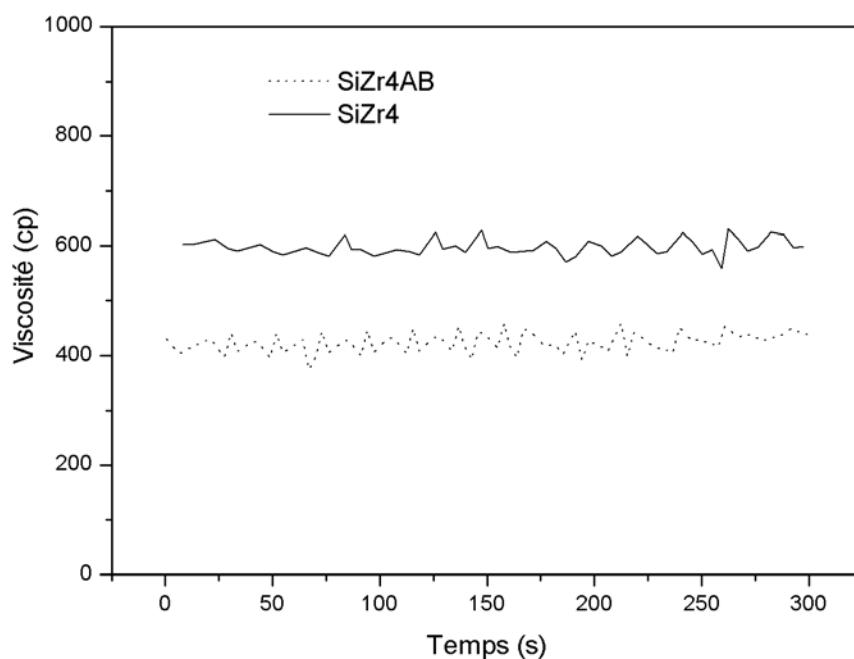


Figure 33. Evolution de la contrainte sur la solution épaissie de SiZr4 et de SiZr4AB en fonction du temps sous une vitesse de rotation imposée de $200 \pm 3 \text{ s}^{-1}$

Nom du Sol	Viscosité moyenne
SiZr4 non épaissi	~20cP
SiZr4 épaissi	2860 cP

Tableau 7. Mesure de la viscosité du sol SiZr4 avant et après la phase d'épaississement

On constate que la viscosité dynamique η des sols épaissis (environ 2800 cp) est très largement supérieure à celle de leur homologue non épaissi qui ont une viscosité de 20 cp. Par ailleurs on notera que la solution de Si :Zr :MAA 10 :4 :4 est plus visqueuse que celle du Si :Zr :MAA : AB 10 :4 :4 :4 après avoir subi le même traitement. Cela peut s'expliquer par le degré de dilution (de l'agent AB) supplémentaire du sol et la faible densité induit par l'ajout de l'acrylate de butyle ($d=0,9$).

4. Mise en forme

Le dépôt par centrifugation avec une tournette (figure 34) est généralement mieux approprié à la réalisation de films très épais ($>20\mu\text{m}$), alors que, comme nous l'avons vu précédemment, le trempage-retrait est mieux adapté pour le dépôt de films de $10\mu\text{m}$ ou moins [44].

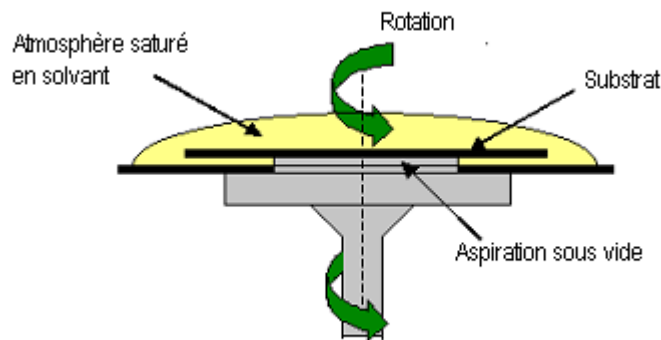


Figure 34. Dispositif de Spin-Coating

La méthode consiste à déposer quelques gouttes de la solution sur un substrat animé d'un mouvement de rotation. Le liquide s'étale alors sous l'effet de la force centrifuge. L'évaporation des solvants permet d'accélérer les réactions d'hydrolyse et de condensation essentiellement au contact de l'humidité ambiante. L'épaisseur du film obtenu est une fonction de la viscosité du sol, de la vitesse et de la durée de rotation. D'autres paramètres tels que la masse de solvant présente dans le sol, son taux d'évaporation, la quantité de sol déposé, l'attente éventuelle avant la rotation, la présence d'une atmosphère saturée par évaporation de solvant si l'on possède une tournette de type JYRSET[®], influent aussi sur les caractéristiques du film. La relation semi-empirique suivante a été proposée pour exprimer l'épaisseur h de la couche déposée en fonction de la vitesse de rotation ω et des paramètres de la solution [49] :

$$h = \left(1 - \frac{\rho_a}{\rho_{ao}}\right) \cdot \left(\frac{3\eta \cdot m}{2\rho_{ao} \cdot \omega^2}\right)^{1/3} \quad (3.1)$$

Avec ρ_a la masse du solvant par unité de volume, ρ_{a0} la valeur initial de ρ_a , η la viscosité et m le taux d'évaporation du solvant. Une formulation plus simple également proposée dans la littérature :

$$h = A.\omega^{-B} \quad (3.2)$$

où A et B sont des constantes déterminées empiriquement. Suivant les caractéristiques des solutions, la dépendance angulaire est affectée d'un coefficient B qui varie entre 0,4 et 0,7 [49]. Dans notre cas, la diminution de l'épaisseur des couches lorsque la vitesse de rotation augmente est vérifiée avec une valeur moyenne de la constante B égale à 0,54 (figure 35) (comprise dans un intervalle de 0,45 à 0,63 en tenant compte de l'écart donné par l'ajustement). Les épaisseurs des films ont été mesurées par profilométrie.

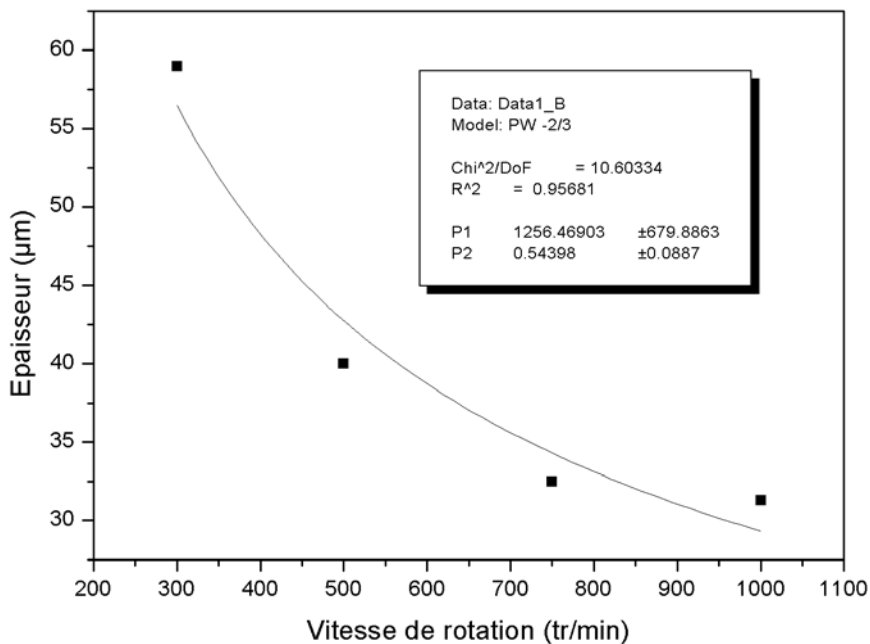


Figure 35. Evolution de l'épaisseur des films épais en fonction de la vitesse de rotation de la centrifugeuse

Pour nos applications, les films épais seront réalisés sur des substrats de verre à une vitesse de rotation de 500 tours/min pendant 40s. Après dépôt l'aspect est en général relativement uniforme au centre (observation visuelle) avec des surépaisseurs importantes aux bords

5. La densification des films par voie thermique

Les premières expériences de polymérisation ont été réalisées sous une insolation UV. Avec une densité de puissance 77 mW/cm^2 pendant 30s, le film craque et s'effrite. Malgré l'utilisation d'un faisceau de faible densité de puissance et un temps d'éclairement court, la méthode est encore trop agressive. Aussi, la polymérisation par voie thermique semble mieux adaptée pour réaliser l'évaporation du solvant et permettre la densification du matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées. Le séchage du gel constitue donc une étape délicate car le solvant doit pouvoir s'évaporer lentement afin d'éviter la fissuration du matériau due à des tensions internes.

Pour optimiser la densification, il faut ajuster le cycle de chauffage et de refroidissement du matériau. Le cycle de montée en température se fait en deux temps : le substrat est placé dans l'enceinte à température ambiante puis subit une phase de préchauffage à 40°C suivie d'une phase de densification à 120°C .

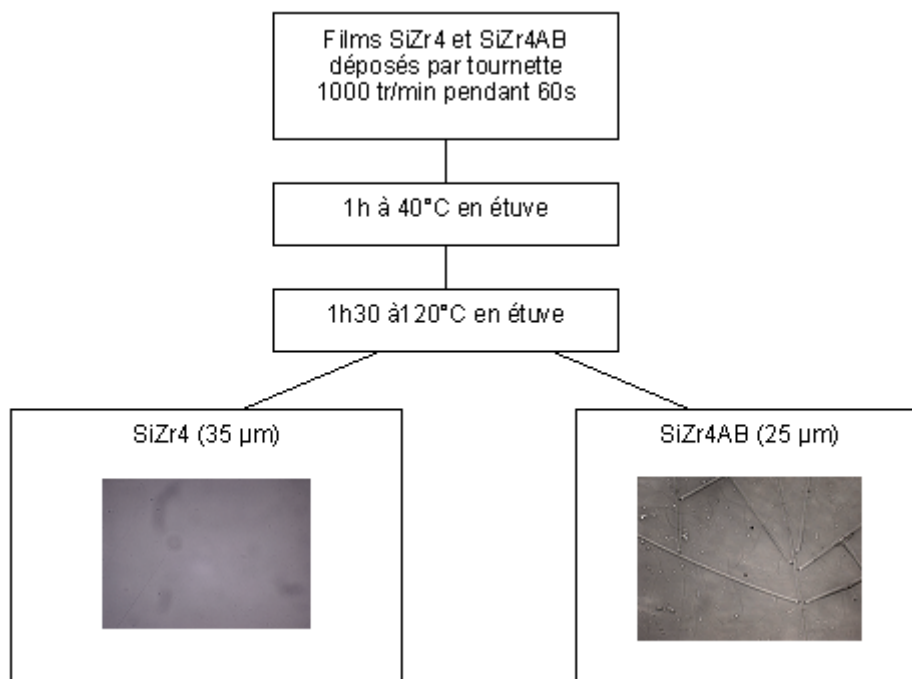


Figure 36. Schéma du traitement effectué pour densifier les couches épaisses _ photographie des films aux microscope optique x 20.

La figure 36 montre que le film de SiZr4AB s'est fendillé alors qu'il ne l'était pas en sortie du four. Le passage de 120°C à 20°C entraîne un violent changement de température, en conséquence,

une étape de refroidissement est ajoutée afin de stabiliser le matériau densifié. La figure 37 représente le cycle de température utilisé pour la densification des films épais de 35 à 55 μm quelque soit leur composition.

Il est préférable de réaliser les films épais peu de temps après l'épaississement du sol. Si le sol est conservé trop longtemps, sa viscosité aura augmenté. Le dépôt et le traitement thermique devront alors être adaptés pour éviter une épaisseur trop importante et un risque de fissure du matériau densifié.

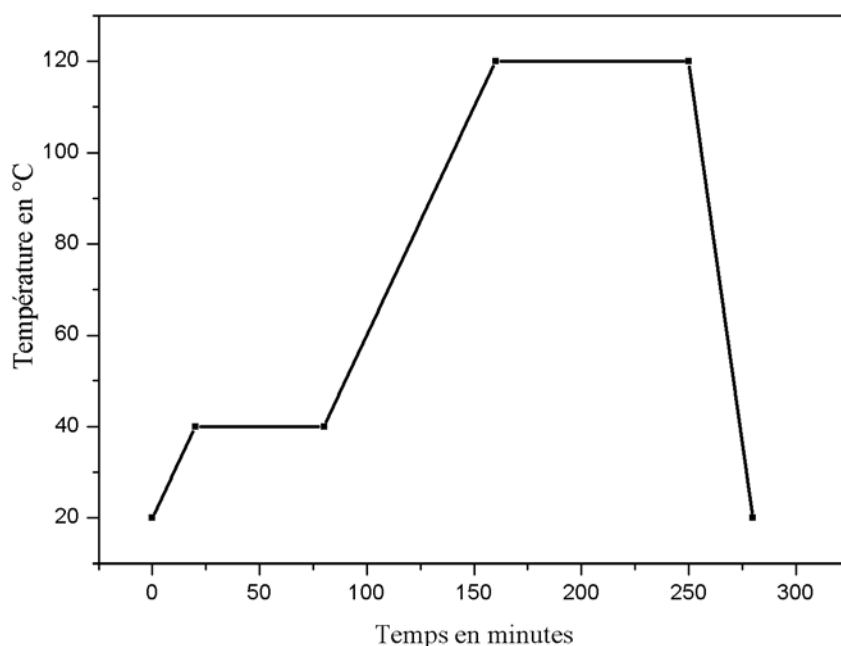


Figure 37. Rampe de traitement thermique réalisé pour densifier les films épais

6. La caractérisation

6.1. le suivi par IRTF de la polymérisation des couches épaisses

Une étude par spectroscopie infrarouge a été réalisée afin de comprendre les mécanismes moléculaires qui ont eu lieu lors de l'épaississement du sol. Pour cette étude, seuls les résultats obtenus sur un sol Si:Zr:MAA (SiZr_4) de proportion molaire de 10:4:4 seront présentés, les résultats avec le Si:Zr:4:AB (SiZr_4AB) dont la proportion molaire est de 10:4:4:4 étant équivalents.

Pour la réalisation des échantillons pour l'infrarouge, le sol épaissi et non épaissi sont placés entre deux substrats de silice double poli. La bande C=O sera prise comme référence. La figure 38 montre une forte diminution du pic à 3354 cm^{-1} correspondant aux liaisons -OH et un amincissement

du pic des alkyl initialement entre 3035 et 2747 cm^{-1} . Les OH proviennent de la liaison Si-OH qui est consommée au profit des liaisons Si-O-Si. Les CH_3 disparaissent pour laisser place à une réticulation et créer des chaînes minérales. Lors de la phase d'épaississement, on commence donc à former le réseau inorganique. On remarque que les liaisons C=C à 1634 cm^{-1} et 816 cm^{-1} ne sont pas affectées. La figure 39 est un zoom sur la plage de nombres d'ondes 1250-800 cm^{-1} qui correspond surtout à la modification du réseau inorganique. En comparaison à la bande C=O à 1735 cm^{-1} , la vibration d'élongation du groupe méthoxy Si-O- CH_3 à 1168 cm^{-1} diminue et est directement reliée à la formation de ponts Si-O-Si et Si-O-Zr (figure 39). L'intensité de la bande Si-OH à 968 cm^{-1} se réduit fortement pouvant être attribuée à la consommation des groupes hydroxyles lors de l'agitation à 25°C de la solution ou à une vibration C-H hors plan [50] dont les liaisons sont voisines de l'atome de Zirconium (Zr-C-H). La bande de Si-O-Si (généralement à 1084 cm^{-1}) est difficilement identifiable car le réseau inorganique n'est pas achevé. Malgré le début de formation du réseau inorganique, nous pouvons conclure que l'épaississement bouleverse très peu la structure moléculaire de la solution grâce à un procédé très doux.

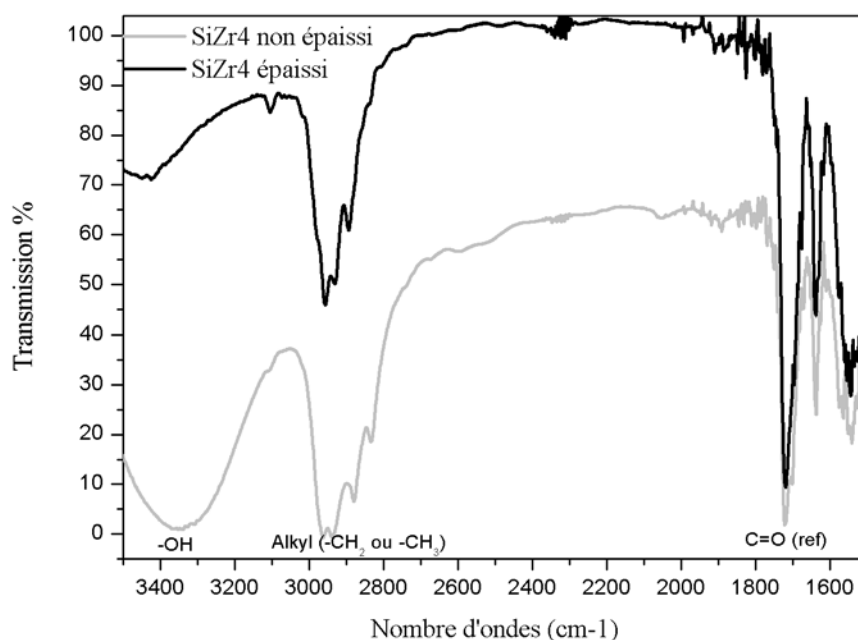


Figure 38. Spectres infrarouges d'un film SiZr4 à partir de la solution épaissie et d'un film de SiZr4 à partir de la solution non épaissie

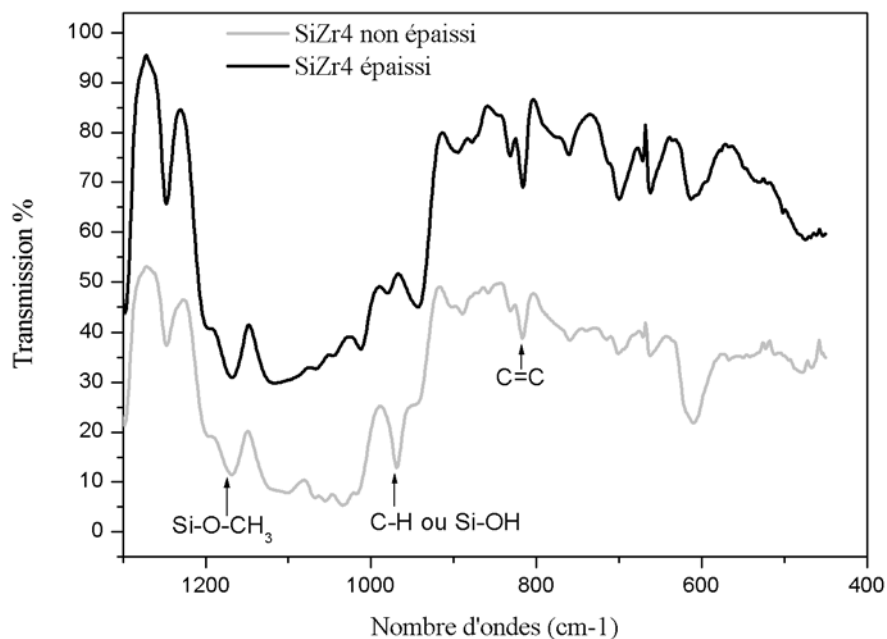


Figure 39. Zoom sur la gamme de nombre d'ondes 1300-400 cm^{-1}

Nous avons étudié qualitativement l'effet du traitement thermique sur la formation du réseau organique dans le cas des films épais. Contrairement à ce qui a été possible avec les couches de 5 μm d'épaisseur analysées dans le chapitre 2, on ne peut pas utiliser la bande $\text{C}=\text{O}$ comme référence, ni la bande $\text{C}=\text{C}$ à 1635 cm^{-1} dont l'intensité est saturée en raison de l'épaisseur des couches. On peut regarder par contre la bande d'absorption de $\text{C}=\text{CH}$ à 816 cm^{-1} qui permet de mettre en évidence la polymérisation du matériau après traitement thermique (figures 40). Enfin l'homogénéité de la polymérisation dans l'épaisseur de la couche est difficile à sonder mais on peut penser qu'elle est plus homogène que par traitement UV au cours duquel le rayonnement est préférentiellement absorbé en surface.

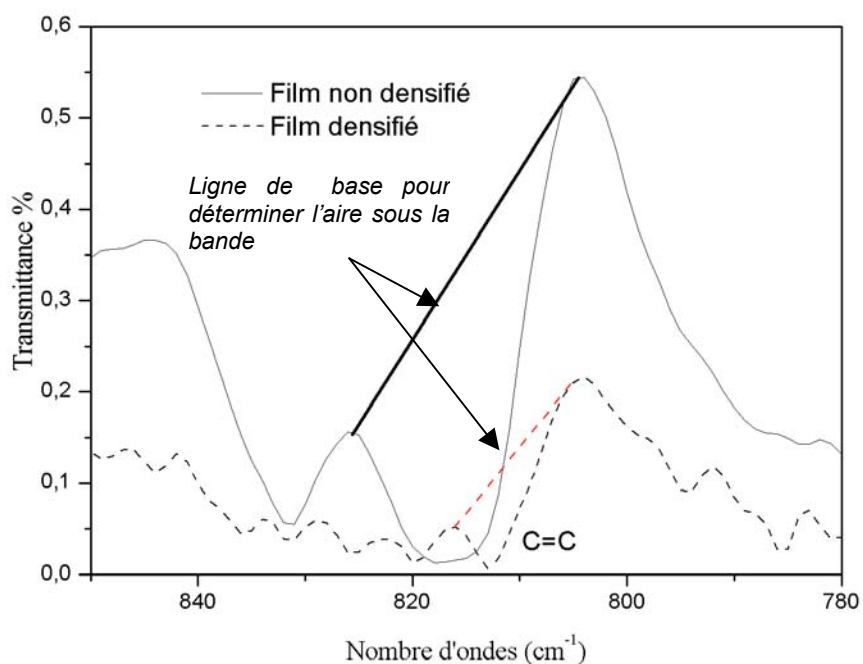


Figure 40. Etude de la polymérisation du réseau organique grâce à la bande d'absorption à 816 cm⁻¹

6.2. La transmission optique dans le spectre UV-Visible-Proche IR

La figure 41 montre la transmission sur la gamme de longueur d'onde UV-Visible d'un film épais de 35 μm de Si:Zr:MAA 10 :4 :4 densifié par voie thermique. Le film a été déposé sur un substrat de quartz. Les résultats sont sensiblement les mêmes pour les films de Si :Zr :MAA :AB. Les couches épaisses densifiées transmettent environ 90 % de la lumière visible (à partir de 450 nm) et de l'infrarouge proche.

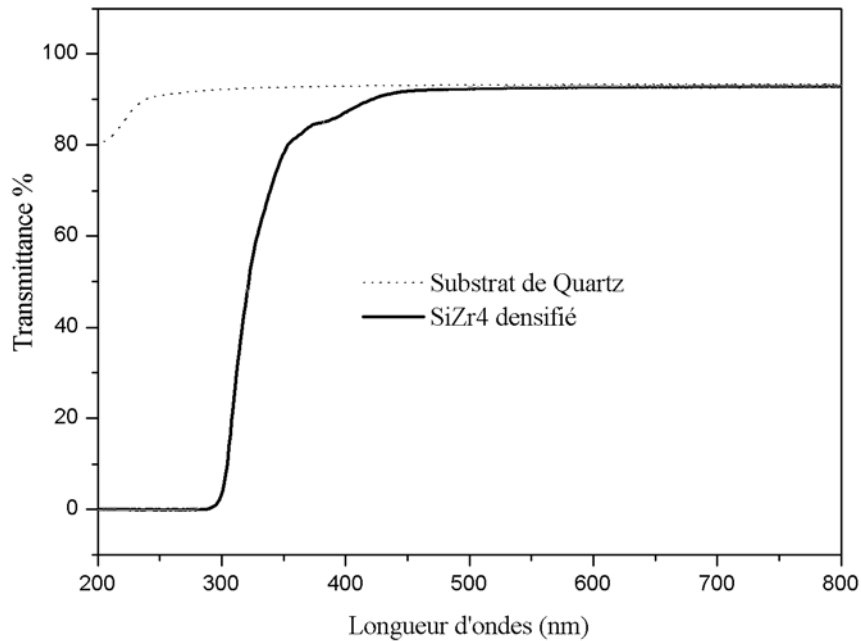


Figure 41. Spectre UV-Visible de la transmittance d'un film épais densifié

6.3. La mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie

La mesure d'indice de réfraction de couches épaisses n'est pas facile à réaliser. Nous avons eu recours à l'aide de nos collègues du Dispositifs et Instrumentation en Optoélectronique et Micro-ondes (DIOM) pour évaluer l'indice des couches à 850 nm (qui sera la longueur d'onde de travail du démonstrateur présenté dans la deuxième partie de ce manuscrit). L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. C'est une technique non-destructive qui possède une large gamme de mesure (les épaisseurs peuvent varier entre quelques nanomètres et quelques μm) [48]. On considère une onde plane arrivant sur une surface plane. L'onde incidente et transmise ou réfléchie (figure 42). Le champ électrique E_i de l'onde incidente peut être décomposée en deux axes : E_{pi} et E_{si} (avec p pour parallèle et s pour perpendiculaire, i pour incident). De même, la modification du champ électrique après réflexion sur l'échantillon peut être représenté par deux coefficients agissant sur chacune des composantes du champ.

Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation parallèle au plan d'incidence est :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}} = |r_p| \exp(j\delta_p) \quad (3.3)$$

Le coefficient de réflexion de l'échantillon pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence est :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}} = |r_s| \exp(j\delta_s) \quad (3.4)$$

Les deux coefficients r_p et r_s sont complexes. Leur module représente la modification apportée à l'amplitude de la composante du champ, et de leur phase, δ_p et δ_s , le retard introduit par la réflexion. La quantité mesurée est le rapport de ces deux coefficients, qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(j\Delta) = \rho \quad (3.5)$$

avec r_p/r_s le rapport des modules, Ψ différence de phase introduite par la réflexion. La mesure de ρ conduit à l'identification de deux quantités Δ et Ψ . Une mesure effectuée à un angle d'incidence et à longueur d'onde données permettra le calcul de deux paramètres de l'échantillon qui pourront être : les indice n et k d'un substrat ou d'une couche d'épaisseur connue, ou l'indice n et l'épaisseur e connaissance son coefficient k .

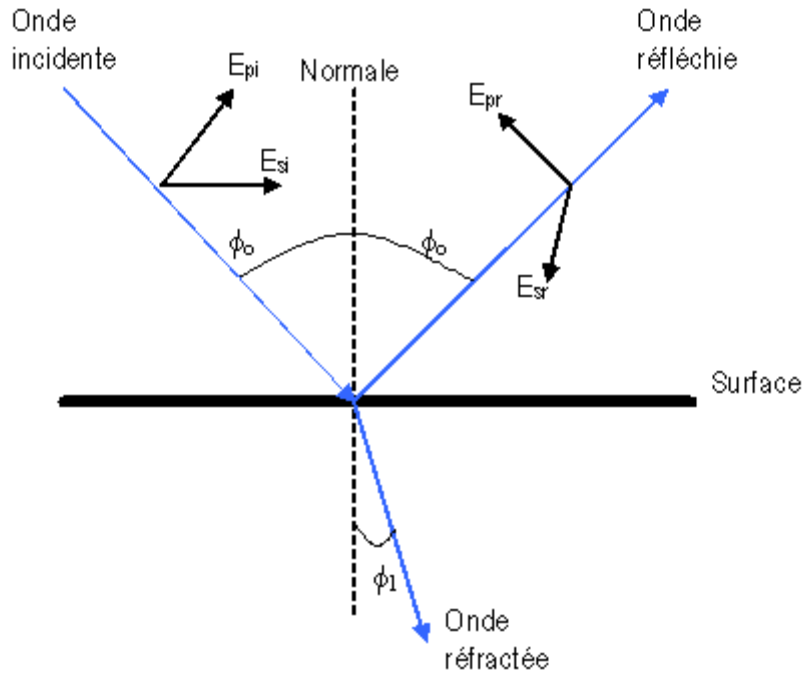


Figure 42. Réflexion des axes de polarisation à la surface de l'échantillon

Cependant, l'ellipsométrie ne permet pas la mesure précise d'indice de réfraction de couche de 40 μm , les mesures ont donc été réalisées pour des films de quelques μm . Les résultats expérimentaux montrent que les indices respectifs à 850 nm des films de quelques μm , densifiés par voie thermique de SiZr_4 et SiZr_4AB sont 1,529 et 1,525. Ces valeurs semblent raisonnables étant donné les mesures faites par m-lines (à 633 nm) sur des films de même composition mais densifiés par voie UV. Cependant, pour des films plus épais (soit 40 μm) cet indice pourrait être légèrement différent. Il faudra en tenir compte lors des calculs du dispositif d'interconnexion optique en étudiant les tolérances sur l'efficacité du dispositif en fonction de l'indice.

7. Conclusion

Nous avons élaboré des films épais d'épaisseur de 35 à 60 μm densifiés par voie thermique. Le séchage de ces couches et la méthode d'épaississement sont suffisamment simples et rapides pour les applications envisagées. Ce matériau dispose de bonnes qualités optiques puisqu'il absorbe très peu dans le visible et le proche infrarouge, par ailleurs, son indice (1,529 à 850 nm) est assez grand pour pouvoir être utilisé en tant que guide d'onde sur des substrats de pyrex ou d'epoxy. Le film épais une fois densifié offre une transmittance supérieure à 80% sur une plage de longueur d'ondes allant de 350 nm à 2000 nm. La reproductibilité de l'état de surface des films est encore à améliorer. De plus, la densification UV pourrait faire l'objet d'une étude plus poussée, notamment en jouant sur la concentration de photo-initiateur et sur le choix du photo-initiateur lui-même.

Conclusion générale de la partie I

Ce chapitre dédié aux matériaux hybrides organiques-inorganiques avait deux objectifs principaux : décrire l'élaboration d'un matériau d'indice modulable et l'élaboration de films épais selon un cahier des charges dicté par les applications optiques et micro-optiques qui nous concernent.

Le matériau développé, un composite organo-silicate contenant un organo-titane offre un indice de réfraction modulable de 1,48 à 1,59 à 633 nm (mesuré par la spectroscopie des lignes noires) tout en préservant ses qualités optiques. Le précurseur de titane, qui permet d'ajuster l'indice de réfraction, a pu être introduit en proportion importante dans le sol (Si:Ti en rapport 10:12) grâce au choix d'un agent chélatant efficace. Une étude par spectroscopie infrarouge nous a permis de vérifier la densification du matériau lors de la formation des deux réseaux imbriqués inorganique (procédé sol-gel) et organique (par photo-polymérisation sous UV). Ce matériau déposé en couches minces sera utilisé dans le démonstrateur décrit en deuxième partie de ce manuscrit pour photo-inscrire des réseaux de diffraction. Par ailleurs, ce travail est une demande du réseau d'excellence en micro-optique NEMO dans lequel j'ai été très impliquée durant trois années de thèse et a fait l'objet d'une publication dans « Material science and Engineering B ».

L'élaboration de films épais était un point important de mon travail et assez novateur puisqu'il n'existe que peu de littérature sur les films épais élaborés par voie sol-gel. Le matériau développé, est un composite organo-silicate contenant un précurseur de zirconium qui offre une transmittance supérieure à 80% sur la gamme en longueur d'ondes : 350-2000nm. L'épaississement du sol, nécessaire à la réalisation d'une couche épaisse, tout comme la densification nécessite un traitement doux mais d'une durée raisonnable : 1h30 d'épaississement et ½ journée de densification. L'étude rhéologique a permis de connaître la viscosité du sol épaissi, qui peut atteindre 2800 cp suivant la composition du sol. La difficulté principale a été de s'affranchir des imperfections de surface mais surtout des fissures générées pendant la phase de densification. Les premiers essais montrent la faisabilité de la méthode même si des améliorations sont encore nécessaires en particulier concernant l'état de surface des couches qui présentent parfois une rugosité à grande échelle observable à l'œil. Ce travail a permis la réalisation de guide d'ondes fortement multimodes pour le démonstrateur présenté dans la suite de ce document.

Références de la partie I

- [1] Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass, BCC Research Report <http://www.the-infoshop.com/study/bc41844-ceramics.html>
- [2] **J. Livage** « De l'art du feu à la chimie douce », Academie des Sciences, 2002 http://www.academiesciences.fr/conferences/seances_solennelles/pdf/discours_Livage_17_06_02.pdf
- [3] **C. J. Brinker, G. W. Scherer**, « Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing » Academic press, INC., San Diego, 1990
- [4] **J. Livage**, revue verre, vol 5, n°6, « Les procédés sol-gel », 2000 <http://www.institutduverre.fr/vol%206-5/livage.pdf>
- [5] **H. Schmidt, H. Scholtze and A. Kaiser**, Journal of Non crystalline Solids 63, pp.1-11, 1984
- [6] **C. Sanchez and F. Ribot**, New Journal of Chemistry, 18 (10) : pp. 1007-1047, 1994
- [7] **J. P. Jolivet, M. Henry, J. Livage**, « DE LA SOLUTION à L'OXYDE. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes » _ Savoirs Actuels _ InterEdition/CNRS Edition
- [8] **C. Sanchez, F. Ribot and S. Doeuff**, in NATAO ASI series, R. M. Laine, Kluwer : New York p. 267, Editor. 1992
- [9] **C.J.Brinker, K.D.Keefer, D.W.Schaefer, and C.S.Ashley**, J. Non crystalline Solids, 48, pp.47-64, 1982
- [10] **Y. Masmoudi**, Etude du séchage au CO₂ supercritique pour l'elaboration de matériaux nanostructurés : application aux aérogels de silice monolitiques, Thèse de l'Ecole des Mines de Paris, 12 octobre 2006
- [11] **A. GARCIA MURILLO**, Thèse, « Elaboration, propriétés structurales, optiques et spectroscopiques de films sol-gel scintillants de Gd₂O₃ et Lu₂O₃ dopés Eu³⁺ », Université Claude Bernard LYON1, pp. 31-33, 2002
- [12] **L. L. Hench and D. R. Ulrich**, Science of Ceramic Chemical Processing, Chap.24, p.224, édité par L. L. Hench, D. R. Ulrich., John Wiley, New York, 1986
- [13] Dossier Technique Sol-gel _ Pole Optique et Vision, LTSI, LPCML, LPMCN, LMGP, Thalès Angénieux SA, Giat Industrie, Sol-Gel Technologie et www.solgel.com
- [14] **C. Gallet, Y. Bertaud, M. Lerbs, M. Kermarrec, C. Zeller**, « La lettre de l'agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux »
- [15] **H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano and K. Katamaya**, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 19, pp. 205-209, 2000
- [16] **A. Mehner, W. Datchary, N. Bleil and H.-W. Zoch**, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 36, pp. 25-32, 2005

- [17] **B.Y. Ahn, S.I. Seok, S.I. Hong, J.S. Oh, H.K. Jung, W.J. Chung**, Optical Materials, Vol. 28, Issue 4, pp. 374-379, 2006
- [18] www.solgel.com/hybrids/hyb.htm
- [19] **P. Judeinstein and C. Sanchez**, J. Mater. Chem. , 6 (4), pp.511-525, 1996
- [20] **C. Sanchez** J. Mater. Chem, 15, pp. 3557-3558, 2005
- [21] **F. Mammeri, E ; le Bourhis, L. Rozes and C. Sanchez**, J. Mater. Chem, 15, p.3787, 2005
- [22] **D. Blanc, A. Last, J. Franc, S. Pavan, J.-L. Loubet**, Thin Solid Film, Vol 515, Issue 3, pp. 942-946, 2006
- [23] **E. Campazzi**, communication EADS « Revêtements sol-gel pour la protection contre la corrosion des alliages aéronautiques légers » Tours 16 janvier 2006
- [24] **B. Sahut, P. Roy**, « Protaviv SGFP : des sol-gels pour couches minces photochrome rapides », revue verre, vol 6 n°5 octobre 2000
- [25] **M. Popall, H. Meyer, H. Schmidt and J. Schulz**, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 180, pp.995-1001, 1990
- [26] **D. Blanc, S. Pelissier, K. Saravanamuttu, S.I. Najafi, M.P. Andrews**, Adv. Mater., 11 (18), p. 1508, 1999
- [27] **J. Rantala, J. Reid, T. Tormanen, N. S. Viswanathan, A. Maaninen**, "POLY(ORGANOSILOXANE) MATERIALS AND METHODS FOR HYBRID ORGANIC-INORGANIC DIELECTRICS FOR INTEGRATED CIRCUIT APPLICATIONS", WO/2003/063205, 2003
- [28] **P. Etienne, P. Coudray, J. Porque, Y. Moreau**, Opt. Communication, vol. 174, n°5-6, pp. 413-418, 2000
- [29] **M. Yoshida and P. N. Prasad**, Chem. Mater. 1996, 8, 235-241
- [30] **J. Zhang, S. Luo and L. Gui**, J. Mater. Sci., 38, 521, 1997
- [31] **L.H. Lee and W.C. Chen**, Chem. Mater. 13, pp.1137-1142, 2001
- [32] **C.-C. Chang and W.-C. Chen** Journal of polymer science part A : Polymer chemistry, Vol 39, pp.3419-3427, 2001
- [33] **C. Lü, Z. Cui, C. Guan, J. Guan, B. Yang, J. Shen**, Macromol. Mater. Eng., p.288, N°9, 2003
- [34] **W. Que and X. Hu**, Journal of physics D : Applied Physics, 36, pp.908-914, 2003
- [35] **H. Krug, H. Schmidt**, First European Workshop on hybrid organic-inorganic materials Château de Bierville- France November 1993 « organic-inorganic nanocomposites for micro-optical applications »
- [36] **D. Blanc, S. Pelissier, K. Saravanamuttu, S.I. Najafi, M.P. Andrews**, Advanced Materials, 11, pp. 1508-1511, 1999
- [37] **O. Soppera, C. Croutxé-Barghorn, D.J. Loughnot**, New J. Chem, 25, p.1006, 2001
- [38] **O.Soperra, C. Croutxé**, Journal of Polymer Science part A. : Polymer Chemistry, Vol 41, pp.831-840, 2003
- [39] Rapport Interne McGill university

- [40] **U. Schubert**, J. Mater. Chem., 15, pp.3701-3715, 2005
- [41] **C. Jeffrey Brinker, A. J. Hurd**, J. Phys. III France 4, pp.1231-1242, 1994
- [42] **J.C. André, A.B. Vannes et R. Planche** Eds. « Technique d'utilisation des photons » Electra, 1992
- [43] **S. Jeong, J. Moon**, Journal of Non crystalline solids 35, pp.3530-3535, 2005
- [44] **A. Matsuda, T. Sasaki, K. Hasegawa, M. Tatsumisago, T. Mimani**, J. Am. Ceram Soc. 84, p.775, 2001
- [45] **P. Innocenzi, G. Brusatin**, J. of Non Crystalline Solids 333, pp.137-142, 2004
- [46] **F. Del Monte, P. Cherben**, J. of Sol-Gel Science and Technology 15, pp.73-85, 1999
- [47] **C. K. Saravanamuttu, X. M. Du, S. I. Najafi, M. P. Andrews**, Can. J. Chem. 76, pp.1717-1729, 1998
- [48] http://www.sopra-sa.com/imgs/bibliotheque_pdf/070111164657_se-therory-french-t.pdf
- [49] <http://www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm>
- [50] **J. Franc, D. Blanc, A. Zerroukhi, Y. Chalamet, N. Destouches**, Materials science and engineering B, Vol 129, Issue 1-3, pp.180-185, 2006
- [51] **B. Wang and L. Hu**, Ceramics international 32, pp.7-12, 2005
- [52] **H. Krug, H. Schmidt**, New J. Chem. 18, pp.1125-1134, 1994
- [53] **P. Innocenzi, G. Brusatin, F. Babonneau**, Chem. Mater. 12, pp.3726-3732, 2000
- [54] **O. Soppera, C. Croutxé-Barghorn, C. Carré, D. Blanc** Appl. Surf. Sci., 2002, p.186, p.91
- [55] **C. Chang, C. Chen**, J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem. 39, pp.3199-3473, 2001
- [56] **J. Massadene-Clares**, Thèse de l'université Aix Marseille, 19 décembre 1997
- [57] **W. Que, Z. Sun, Y.L. Lam, Y.C. Chan, C.H. Kam**, J. Phys. D : Appl. Phys. 34, pp.471-476, 2001
- [58] **B. Menaa, M. Takahashi, Y. Tokuda, T. Yoko**, Materials research Bulletin 41, pp.1925-1934, 2006

Partie II

Conception et réalisation d'un dispositif de
couplage-découplage à réseaux pour
l'interconnexion optique à courte distance

TABLE DES ILLUSTRATIONS DE LA PARTIE II

LES FIGURES

[43]	Principe du couplage par un miroir ablaté	87
[44]	Schéma d'un dispositif avec une cavité ablatée et un dispositif de couplage	88
[45]	Vue de dessus du circuit de démonstration avec le miroir intégré	89
[46]	Réseau de couplage en dessous du guide d'onde	91
[47]	Schéma du dispositif d'interconnexion optique	92
[48]	Schéma d'un réseau résonnant réfléchissant toute la lumière incidente	94
[49]	Interférence destructive pour la réflexion de Fresnel	95
[50]	Structure diffractante résonante servant au couplage de l'onde d'espace libre dans le guide multimode et représentation schématique du mode à fuite excité dans la couche haut indice. 98	
[51]	Géométrie de la structure pour le code Grating « C-Classic »	99
[52]	Données préliminaires : nombre d'ordres, polarisation, longueur d'onde, angle d'incidence	100
[53]	Définition de la structure réseau multicouche	100
[54]	Définition du réseau : période, profondeur et analyse du profil.	101
[55]	Définition des paramètres à faire varier	101
[56]	Choix des paramètres à optimiser	102
[57]	Définition des critères d'optimisation	102
[58]	Profil de réseau gravé mesuré par AFM	103
[59]	Profil théorique du réseau pris en compte dans les calculs	104
[60]	Efficacité théorique diffractée dans le guide d'onde EPOCLAD en fonction de l'angle d'incidence dans l'air $[-5,38^\circ ; 1,23^\circ]$	106
[61]	Efficacité théorique diffractée dans le guide d'onde hybride en fonction de l'angle d'incidence dans l'air $[-5,62^\circ ; -0,96^\circ]$	106
[62]	Variations spectrales de l'efficacité de diffraction dans l'ordre +1 pour l'angle $\theta_{ia} -3,05^\circ$ pour le dispositif « guide » et $\theta_{ia} = -2,63^\circ$ pour le dispositif « TEST »	108

[63]	Variation de l'efficacité de diffraction dans l'ordre +1 selon la profondeur du réseau de diffraction	109
[64]	Variation de l'efficacité de diffraction dans l'ordre +1 suivant l'épaisseur de HfO ₂ déposé	110
[65]	Variation de l'efficacité de diffraction dans l'ordre 1 en fonction de la variation d'indice du guide d'onde par rapport aux valeurs dans le tableau 12	110
[66]	Tolérance sur l'indice du film diélectrique de haut indice (HfO ₂)	111
[67]	Photographie des deux réseaux parallèles sur un substrat de pyrex 5x5 cm ²	114
[68]	Image AFM du réseau gravé dans le pyrex	115
[69]	Image MEB de la coupe du réseau résonant dans sa largeur	116
[70]	Différence de profil entre les deux réseaux du dispositif « GUIDE » après le dépôt d'or et d'HfO ₂	117
[71]	Image en 3D d'un profil après le dépôt d'or et d'HfO ₂	118
[72]	Montage laser pour la caractérisation des dispositifs d'IO réalisés	119
[73]	Efficacité totale mesurée avec un faisceau focalisé et un faisceau collimaté à 850 nm sous une polarisation TE en fonction de l'angle d'incidence dans l'air.	120
[74]	Aperçu d'une double interaction du faisceau diffracté avec le réseau de couplage résonnant	121
[75]	Comparaison des efficacités globales théoriques et expérimentales supposant un faisceau collimaté	122
[76]	Comparaison des efficacités globales théoriques et expérimentales supposant un faisceau focalisé	123
[77]	Efficacités de diffraction théorique et expérimentale du dispositif « GUIDE »	124
[78]	Système d'interférence sur un matériau photosensible	128
[79]	Schéma du montage holographique utilisé	129
[80]	Détail du miroir de Lloyd	130
[81]	Comportement du matériau hybride photosensible sous insolation UV	130
[82]	Photographie des imperfections aux bords des réseaux – grossissement x 150	131
[83]	Image d'un réseau réalisé à partir d'un film d'épaisseur de 350 nm dont les lignes ont glissé lors de l'étape de développement	131
[84]	Profil AFM d'un réseau qui n'atteint pas le substrat réalisé à partir d'un film de 350 nm	132

[85]	Photographie d'un réseau prise au microscope optique avec un objectif x150	133
[86]	AFM du LHC	134
[87]	Profil de réseau réalisé par interférométrie et scanné par AFM	134
[88]	Profil 2D d'un réseau après le dépôt d'argent	136
[89]	Pulvérisation cathodique au laboratoire (a) vue générale de la machine de dépôt (b) Chambre d'insertion de l'échantillon	137
[90]	Schématisation de la structure étudiée à l'ellipsomètre	137
[91]	Evolution de l'indice de réfraction de l'AlN en fonction de la longueur d'ondes	138
[92]	Profil 2D d'un réseau après le dépôt d'argent et d'AlN	140
[93]	Photographie du dispositif « Hybride »	141
[94]	Photographie du chemin parcouru par la lumière	141

LES TABLEAUX

Tableau 8. Cahier des charges pour la conception et la réalisation du dispositif d'interconnexion optique	86
Tableau 9. Les pertes globales des différentes techniques d'interconnexion optique sur courtes Distances	89
Tableau 10. Les différents matériaux utilisés pour la fabrication du dispositif	92
Tableau 11. Matériaux utilisés pour la fabrication des dispositifs d'interconnexion optique	93
Tableau 12. Récapitulatifs des valeurs importantes du dispositif	105
Tableau 13. Valeurs optimales des paramètres à optimiser	107
Tableau 14. Récapitulatif de différentes techniques utilisées pour la microstructuration de films hybrides élaborés par voie sol-gel	127
Tableau 15. Valeurs optimales des paramètres de fabrication de réseaux de diffraction de 550 nm de période par interférométrie	132
Tableau 16. Analyse de la rugosité moyenne de l'argent en fonction de la vitesse de dépôt	135
Tableau 17. Différences significatives entre deux films hybrides densifiés soit sous UV soit par une exposition sous vide à 400°C	139
Tableau 18. Evaluation du cahier des charges	143
Tableau 19. Récapitulatif des efficacités de diffraction des dispositifs globaux fabriqués au sein du réseau d'excellence NEMO	144

Introduction générale de la partie II

Dans le cadre du groupe de travail « Interconnexions optiques » du réseau d'excellence NEMO, l'équipe Optique Diffractante, dirigée par le Professeur Olivier Parriaux, a proposé de démontrer le potentiel des réseaux de diffraction résonnants pour coupler efficacement la lumière dans un guide d'onde fortement multimode. Le savoir-faire du LHC portait sur la conception et la fabrication de réseaux résonnants ainsi que sur la maîtrise d'une classe de matériaux organiques-inorganiques décrits dans la première partie de ce manuscrit. Les partenaires de ce groupe de travail (Université de Gand, Université Libre de Bruxelles et VTT-Oulu) apportaient leur expertise dans le domaine des interconnexions optiques ainsi que certains moyens technologiques complémentaires de ceux disponibles au LHC.

Notre travail démontre le rôle que peuvent jouer les réseaux de diffraction dans la miniaturisation des systèmes en particulier du fait de leur compatibilité avec les technologies de fabrication planaires. Bien qu'ils aient déjà été utilisés pour la fabrication de coupleurs entre une onde d'espace libre et un guide d'onde monomode [59-60] par le passé, leur potentiel pour la transmission de données sur courtes distances impliquant un guide d'onde multimode n'a pas encore été envisagé. Dans cette thèse, nous étudions le comportement d'une liaison optique simple comportant un guide d'onde multimode et deux réseaux de couplage/découplage d'un type résonnant. L'originalité du dispositif réside dans la démonstration du couplage théoriquement très efficace entre un réseau de diffraction peu profond et un guide d'onde très fortement multimode. La fabrication de démonstrateurs, compatibles avec les technologies de l'optique intégrée, est détaillée suivant une approche alternative à celle utilisant la technologie silicium. Nous évaluons le potentiel des matériaux polymères et hybrides organiques-inorganiques pour la réalisation du guide d'onde. Le coupleur/découpleur à réseaux est gravé dans du verre ou réalisé à partir de matériaux hybrides. Trois dispositifs seront fabriqués avec différents niveaux d'aboutissement : les dispositifs « TEST », « GUIDE » et « Hybride ». Le dispositif « TEST » qui utilise des techniques (réseaux gravés dans le verre) et des matériaux (guide d'onde en polymère) plus conventionnels a été réalisé en collaboration avec l'Université de Gand. Le dispositif « GUIDE » se différencie du dispositif « TEST » par son guide d'onde hybride et le dispositif « Hybride » utilise des matériaux et des techniques disponibles au laboratoire Hubert Curien. Pour finir, nous confronterons les performances des trois dispositifs et nous les comparerons à des structures concurrentes développées dans le cadre du réseau d'excellence NEMO.

Cette deuxième partie du manuscrit se compose de trois chapitres (chapitres 4 à 6) :

Dans le quatrième chapitre « Le dispositif d'interconnexion optique », nous donnons le cahier des charges du dispositif à mettre en œuvre, suivi d'un état de l'art dans le domaine de l'interconnexion optique pour les courtes distances. Nous présentons le dispositif de couplage/découplage par réseaux résonnants associé à un guide d'onde fortement multimode, tout en insistant sur la physique de l'effet résonnant. Les structures « TEST » et « GUIDE » seront modélisées et les paramètres opto-géométriques seront optimisés pour obtenir une efficacité de diffraction optimale. A partir d'une structure idéale, une étude des tolérances sur les différents paramètres opto-géométriques sera réalisée pour les deux dispositifs.

Le cinquième chapitre « Caractérisation des dispositifs et interprétation des résultats » présentera la mesure de l'efficacité de couplage-découplage du dispositif en faisceau collimaté et focalisé. Nous commenterons les résultats en prenant en compte la structure guidante proprement dite et nous les confronterons aux prévisions théoriques. Le dispositif « GUIDE » sera caractérisé en faisceau focalisé et ses résultats seront discutés et comparés à ceux obtenus avec le dispositif « TEST ».

Le sixième chapitre « Une voie alternative » présentera l'état actuel d'avancement du dispositif « Hybride » qui utilise les matériaux hybrides organo-minéraux pour la fabrication des réseaux de diffraction et du guide d'onde. Les modifications apportées à la conception de la structure seront détaillées à partir de la modélisation de cette dernière. Tout comme précédemment, nous proposerons une optimisation du dispositif suivie de sa caractérisation et d'une confrontation des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques.

Chapitre 4. Le dispositif d'interconnexion optique

4.1. Le cahier des charges	86
4.2. Conception du dispositif d'interconnexion optique sur courtes distances	87
4.2.1. Etat de l'art.....	87
4.2.1.1. Exemples de dispositifs d'interconnexion optique sur courtes distances élaborés au sein du réseau d'excellence en micro-optique (NEMO).....	87
4.2.2. Les réseaux de couplage généralités	90
4.3. La description du dispositif d'interconnexion optique développé	91
4.3.1. Le dispositif de couplage découplage associé à un guide d'onde multimode	91
4.3.2. Physique de l'effet résonnant et principe de fonctionnement	93
4.4. La modélisation	99
4.4.1. Le principe du calcul des efficacités diffractées.....	99
4.4.1.1. Le code de calcul.....	99
4.4.1.2. Les résultats de l'optimisation	103
4.4.2. L'influence des paramètres opto-géométriques de la structure	107
4.5. Conclusion	112

1. Le cahier des charges

Le présent cahier des charges a été établi au sein du groupe de travail interconnexions optiques dans le réseau NEMO. Le dispositif détaillé dans cette thèse se positionne donc comme une alternative aux éléments micro-optiques réalisés par nos partenaires, tels les micro-miroirs à 45° [61]. Il s'agit de fabriquer un démonstrateur permettant de conduire la lumière vers un détecteur de petites dimensions (quelques mm²) qui soit compatible avec les technologies planaires existantes, pour fabriquer éventuellement de grandes séries et limiter le prix. Le dispositif comprend une couche guidante fortement multimode susceptible d'être déposée sur un substrat de type époxy utilisé pour les circuits imprimés et des réseaux de diffraction qui assurent le couplage et le découplage de la lumière dans le guide et hors de celui-ci. Les matériaux hybrides organiques-inorganiques développés au laboratoire et décrits dans les chapitres précédents seront utilisés pour la réalisation d'une partie des dispositifs (réseaux et guides d'onde). Les caractéristiques du cahier des charges sont répertoriées dans le tableau 8 ci-dessous.

CRITERES	OBJECTIFS
Compatibilité avec les technologies planaires déjà existantes	Fabrication de guides d'onde et de réseaux de diffraction pour le couplage et le découplage de la lumière
Nature des substrats	Intégration sur des substrats de type Epoxy
Matériaux	Matériaux pouvant former des couches homogènes et transparentes d'environ 50µm d'épaisseur (pour le guide multi-mode) et micro-structurables (pour les éléments de couplage)
Performances et géométrie du dispositif	Transmission globale supérieure à 50% Couplage et découplage à 90° du plan du guide Longueur de propagation de quelques centimètres
Longueur d'onde	850 nm qui est une longueur d'onde des VCSEL

Tableau 8. Cahier des charges pour la conception et la réalisation du dispositif d'interconnexion optique

2. Conception du dispositif d'interconnexion optique sur courtes distances

2.1. L'état de l'art

2.1.1. Exemples de dispositifs d'interconnexion optique sur courtes distances élaborés au sein du réseau d'excellence en micro-optique (NEMO)

Un dispositif d'interconnexions optiques comprend au moins un support pour la propagation de la lumière (espace libre, fibre optique ou guide d'onde) et un moyen d'orienter ou de coupler la lumière dans et hors de ce support. Dans le champ très vaste des dispositifs pour les interconnexions optiques pour les courtes distances, nous limiterons cet état de l'art aux liaisons optiques comprenant un guide d'onde déposé sur substrat (carte d'ordinateur par exemple avec circuit imprimé). Nous discuterons particulièrement les différentes structures et technologies de fabrication de composants permettant le couplage de la lumière dans le guide, qui conditionnent en grande partie l'efficacité globale du dispositif.

Micro-miroirs ablatés [62]

L'ablation laser est une technologie de microstructuration qui est utilisée par notre partenaire, l'Université de Gand pour créer une facette réfléchissante à 45° dans une couche de polymère. La structure guidante consiste en un empilement de trois couches : sous couche - guide - revêtement supérieur, où le guide est entouré d'un matériau d'indice plus faible pour garantir la réflexion totale aux interfaces et permettre de piéger la lumière [62]. Comme le montre la figure 43, la réflexion guide-air se fait par réflexion totale. Un dépôt métallique peut éventuellement améliorer la réflectivité de la surface. L'efficacité de cette structure est indépendante de la longueur d'onde.

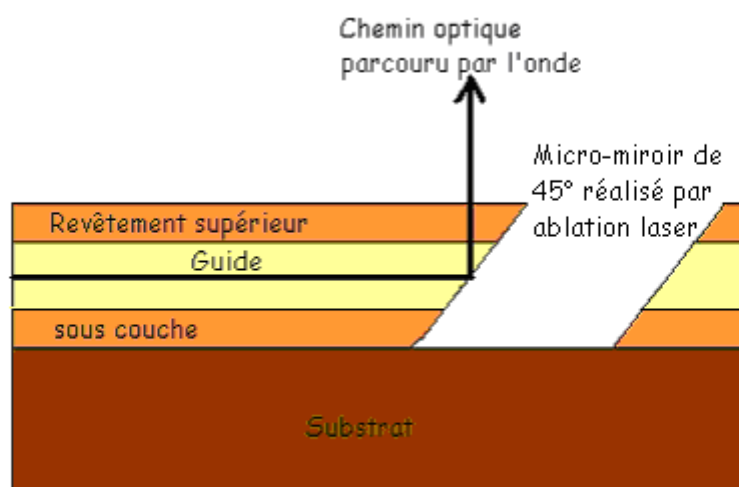


Figure 43. Principe du couplage par un miroir ablaté

Des mesures d'efficacité ont été réalisées à une longueur d'ondes de 850 nm. La lumière issue d'une fibre optique multimode dont le cœur a un diamètre de 50 μm est couplée dans le guide par la tranche. La lumière découplée par le micro-miroir est détectée par une fibre optique multimode avec un cœur de diamètre 100 μm . Les pertes globales d'une telle structure (insertion dans le guide par fibre optique, propagation, découplage à 90° par le micro-miroir) sont estimées à 3,6 dB soit une efficacité globale d'environ 40% sachant que certains paramètres expérimentaux (dépôt d'une couche d'or sur la face externe du micro-miroir par exemple) peuvent être utilisés pour améliorer l'efficacité de couplage.

Coupleur enfichable hors plan [62]

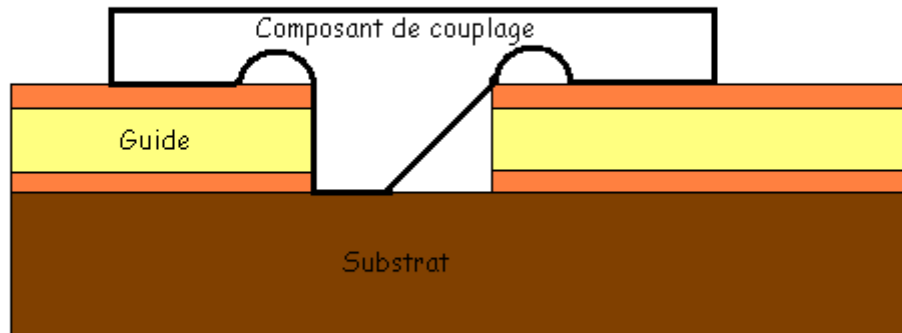


Figure 44. Schéma d'un dispositif avec une cavité ablatée et un dispositif de couplage

La figure 44 est basée sur le même principe que le concept précédent. Cette fois, le micro-miroir à 45° ne se fait pas directement par ablation laser mais est rapporté dans une cavité ablatée dans le guide d'onde polymère multimode. Pour la fabrication d'un coupleur enfichable hors plan, l'Université Libre de Bruxelles (VUB) utilise l'écriture par bombardement de protons sur du PMMA (dont le zone irradiée est ensuite développée). Ce composant reproductible en série et de taille millimétrique peut être aisément inséré dans la cavité réalisée par ablation laser. Dans ce cas, la facette du micro-miroir peut facilement être recouverte d'une couche réfléchissante avant insertion sur le guide. Il a été testé pour un couplage multimode fibre à fibre et montre une efficacité de couplage de 56% correspondant à 2,52 dB de pertes. Les coupleurs enfichables sont d'une utilisation très souple car ils peuvent facilement être utilisés dans des structures multicouches où les couches optiques seront empilées.

Micro-miroir en verre [62]

Ce dispositif utilise encore une fois la technique des micro-miroirs pour dévier un faisceau de 90°. Il est fabriqué par polissage d'un des côtés d'un substrat de verre de 100 µm d'épaisseur jusqu'à l'obtention d'une inclinaison de 45°. Après le polissage, les substrats sont découpés avec une scie. Une fine couche d'aluminium est ensuite déposée par évaporation sur la surface de verre pour avoir une forte réflectivité. Cette couche d'aluminium est le plus souvent précédée d'une fine couche de chrome évaporée qui améliore l'adhésion de l'aluminium. Les pertes sont estimées entre 4,0 et 6,5 dB avec une moyenne de 5,1 dB (environ 32 % d'efficacité de couplage). Les variations sont dues à la qualité du sciage et non au polissage de la facette réfléchissante. L'efficacité de couplage pourrait être améliorée en plaçant le miroir dans une micro cavité de la couche optique comme pour le coupleur enfichable. La distance entre la facette de sortie du guide d'onde et la facette réfléchissante (miroir) pourrait être également réduite. Les miroirs de verre ont d'excellentes propriétés optiques et thermiques et sont totalement compatibles avec la fabrication de PCB standards et avec les procédés de soudure. La technique de sciage des substrats n'offre pas beaucoup de précision ce qui rend assez aléatoire la qualité du dispositif.

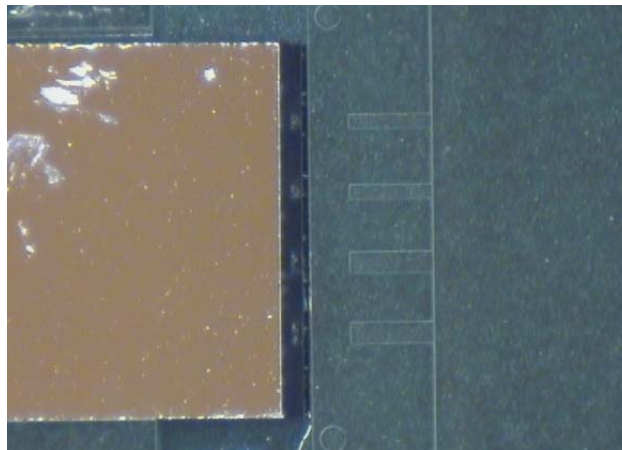


Figure 45. Vue de dessus du circuit de démonstration avec le miroir intégré [62]

Pour finir, je rappellerai les pertes globales des différents dispositifs fabriqués dans le cadre du réseau d'excellence en micro-optique dans le tableau ci-dessous :

Dispositif d'interconnexion optique	Pertes (dB) = 10. log (Efficacité)
Micro-miroir ablaté	3,6 dB
Coupleur enfichable hors plan	2,52 dB
Micro-miroir en verre	5,1 dB

Tableau 9. Les pertes globales des différentes techniques d'interconnexion optique sur courtes distances

Dans les dispositifs précédents, le micro-miroir à 45° inséré dans un guide d'onde multimode présente la meilleure efficacité [63], bien que les pertes à l'insertion dépassent 2,5 dB. De plus ces éléments sont élaborés un à un avec des technologies qui ne se prêtent pas à la fabrication en masse. L'idée d'utiliser des réseaux de couplage paraît donc intéressante. Nous proposons ci-dessous un bref état de l'art des réseaux de couplage afin de situer les efficacités obtenues à ce jour. On gardera en mémoire que, contrairement aux micro-miroirs décrits précédemment, l'efficacité de diffraction dépend de la longueur d'onde, de la polarisation et de la mise en forme du faisceau incident.

2.1.2. Les réseaux de couplage : généralités

L'idée d'utiliser un réseau de couplage pour coupler un faisceau laser dans un guide d'onde a été introduite par Dakss et al. [64,65]. Dans ces premières expériences, environ 40% de l'intensité incidente était couplée dans les modes guidés (guide d'épaisseur $0,76\ \mu\text{m}$, d'indice 1,73, déposé sur un substrat d'indice 1,515 et réseau de période $0,665\ \mu\text{m}$). De 1970 à nos jours, de nombreux réseaux de couplage ont été conçus et fabriqués en utilisant différents matériaux qui font l'originalité de chaque système mis en œuvre [66] pour des applications aux télécommunications et aux capteurs. Un exemple de coupleur à réseau est représenté sur la figure 46. Le guide d'onde placé au dessus du réseau permet en particulier de protéger la structure diffractante. Cette configuration est par exemple utilisée avec un guide d'onde monomode de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur et de haut indice de réfraction (TiO_2 , Ta_2O_5 ...) pour des biocapteurs [67]. Cependant, l'efficacité de couplage d'une telle structure est en générale assez faible du fait, en particulier, du nombre d'ordres diffractés par le réseau. A titre d'illustration, une efficacité de couplage d'environ 25% a été obtenue avec des réseaux de période $1\ \mu\text{m}$ et de profondeur $0,124\ \mu\text{m}$, photo-inscrits à la surface de couches hybrides organiques-inorganiques [68]. Une alternative est de fabriquer des réseaux de couplage de petite période avec une grande profondeur de sillons de façon à coupler efficacement dans un seul ordre diffracté. Ainsi, des réseaux gravés dans du verre (période $0,7\ \mu\text{m}$ et profondeur $0,75\ \mu\text{m}$) ont permis de coupler la lumière dans un guide de polystyrène déposé sur le réseau avec une efficacité de 40% [69]. Plus proche de notre application, des coupleurs à réseaux pour les interconnexions optiques entre circuits intégrés ont fait l'objet d'une thèse préparée à l'Institut d'Optique et soutenue en 2000 par M Salik [70]. Les deux systèmes réalisés expérimentalement, qui visaient à coupler des faisceaux de très petites dimensions dans des guides de SiO_2 et TiO_2 , présentent une efficacité de couplage de l'ordre de 30%.

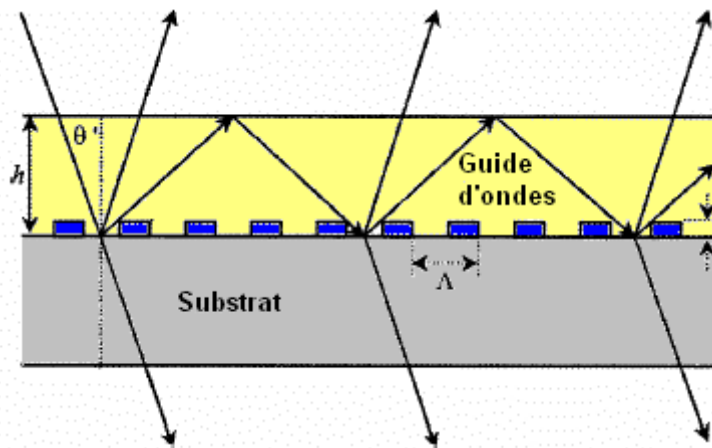


Figure 46. Réseau de couplage en dessous du guide d'onde

Il existe aussi des coupleurs à réseaux blasés caractérisés par un profil triangulaire. Leur profil asymétrique, permet d'augmenter l'efficacité de diffraction dans un ordre au détriment des autres ordres. Les réseaux blasés ont fait l'objet d'un important travail de recherche européen de 1997 à 2000 dans le cadre du contrat RODCI du programme MelAri fini en 1998, né d'une collaboration entre Thomson LCR, TCO et Angénieux et le laboratoire Charles Fabry de l'institut d'optique de Paris 11 à Orsay [71]. A titre d'exemple, un réseau blasé de période $0,8 \mu\text{m}$ et de profondeur $0,25 \mu\text{m}$ permet de coupler 40% de l'intensité incidente dans un guide d'ondes de PMMA [72]. Cependant, la fabrication de ce dispositif est techniquement difficile.

Ces quelques exemples non exhaustifs montrent l'intérêt de rechercher des configurations dans lesquelles les réseaux pourraient être plus efficaces pour le couplage de la lumière dans un guide d'onde, tout en choisissant des techniques de fabrication les plus simples possibles pour les applications. Par ailleurs, le couplage par réseaux dans des guides d'onde très fortement multimode n'a pas été abordé à notre connaissance.

3. La description du dispositif d'interconnexion optique développé

3.1. Le dispositif de couplage-découplage associé à un guide d'onde multimode

Le dispositif original étudié et réalisé dans ma thèse est composé d'un guide d'onde et de deux réseaux résonnants identiques servant respectivement à coupler et à découpler la lumière. L'onde incidente arrive sur la surface du guide d'onde sous une incidence quasi normale (θ_{ia}) avant d'être diffractée dans l'ordre 1 par l'un des réseaux qui se trouvent à l'interface substrat-guide (figure 47). L'angle θ de diffraction est tel que l'onde peut se propager dans le guide.

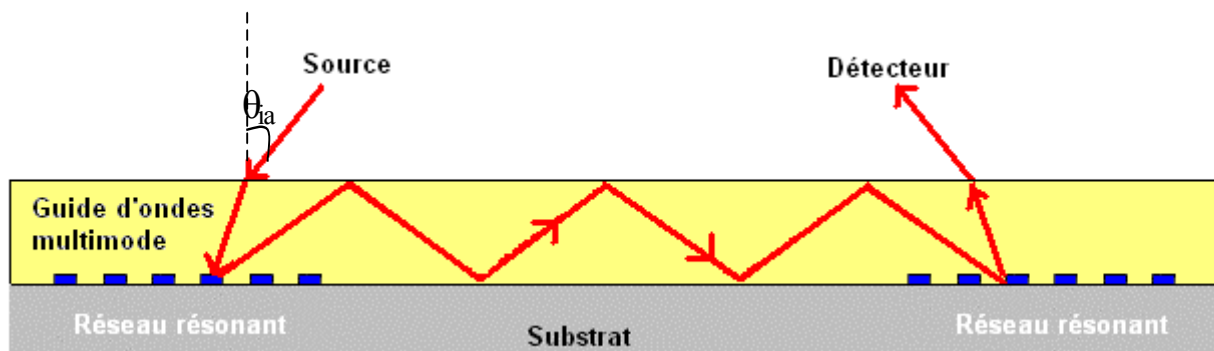


Figure 47. Schéma du dispositif d'interconnexion optique

La modélisation présentée dans ce chapitre utilise les paramètres de fabrication des dispositifs « TEST » et « GUIDE » qui se différencient par la nature de leur guide d'onde multimode. Les différents matériaux utilisés sont énumérés dans le tableau 10. Le réseau résonnant est une structure multicouche réalisée à partir d'un réseau gravé dans le substrat de pyrex. Il comprend un film mince d'or qui agit comme un miroir et un film mince de Hafnia (matériau diélectrique de haut indice) qui sert de support au mode à fuite à l'origine de l'effet résonnant. L'ensemble du substrat est recouvert d'une couche épaisse de matériau transparent d'indice supérieur à 1,457 (indice du pyrex à 633 nm) servant de guide multimode. Ce guide a une épaisseur de 50 μm proche du diamètre de cœur des fibres optiques multimodes.

La structure résonnante	Matériau
Substrat	Pyrex
Réseaux de diffraction	Réseaux gravés dans du Pyrex
Métal	Or
Diélectrique de haut indice	Hafnia
Guide d'onde	-Polymère EPOCLAD disponible commercialement pour le dispositif « TEST » -Matériau hybride élaboré par voie sol-gel pour le dispositif « GUIDE »

Tableau 10. Les différents matériaux utilisés pour la fabrication du dispositif

Le choix des matériaux a été fait en fonction des techniques dont nous disposions au sein du réseau d'excellence NEMO et de celles développées au laboratoire Hubert Curien. L'université de Gand dispose de matériaux dont le dépôt est bien maîtrisé comme l'or ou encore l'hafnia (HfO_2). Par ailleurs, mon travail au laboratoire Hubert Curien a permis d'aborder la mise en forme de films

hybrides épais élaborés par voie sol-gel pour la réalisation du dispositif « GUIDE ». Les travaux concernant les deux premiers dispositifs seront décrits en détail dans la suite de ce chapitre et au chapitre suivant. Enfin, le troisième, le dispositif «Hybride » qui repose sur l'utilisation de matériaux et procédés élaborés au LHC fera lui l'objet de l'étude décrite au chapitre 6 intitulé « Une voie alternative ». Le tableau 11 résume les caractéristiques de chacun des dispositifs.

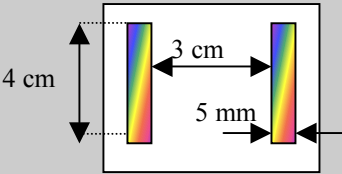
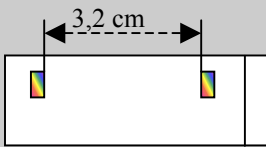
	Dispositif « TEST»	Dispositif « GUIDE»	Dispositif « Hybride»
Matériau utilisé pour la fabrication des réseaux de diffraction	Substrat en pyrex gravé (après un procédé de photolithographie standard)	Substrat en pyrex gravé (après un procédé de photolithographie standard)	Matériau hybride photosensible micro-structuré
Métal	Or	Or	Argent
Diélectrique haut indice	HfO ₂	HfO ₂	AlN
Guide d'onde multimode		élaboré par voie sol-gel	Matériau hybride élaboré par voie sol-gel
			

Tableau 11. Matériaux utilisés pour la fabrication des dispositifs d'interconnexion optique

3.2. Physique de l'effet résonnant et principe de fonctionnement

Les réseaux résonnants sont une association entre une modulation périodique de surface ou d'indice de réfraction, et une couche susceptible de propager une résonance. Les premiers travaux sont apparus en 1941 [73] avec l'évocation d'interférences constructives et destructives dans une couche mince supportant un réseau. Les réseaux résonnants permettent de reconsidérer les applications usuelles des réseaux de diffraction mais aussi d'aborder de nouvelles applications dans des domaines où la diffraction optique est peu utilisée (capteur, mise en forme de faisceau laser, etc.). Ce paragraphe s'inspire de la contribution écrite par le professeur O. Parriaux « Réseaux de diffraction résonnants » [74] qui analyse les quelques effets résonnants connus et qui en donne une explication physique.

- La réflexion résonnante

La configuration la plus simple est représentée sur la figure 48 où un réseau à la surface d'un guide d'onde planaire permet une réflexion totale de l'onde incidente. Une partie du champ incident traverse le réseau via l'ordre zéro diffracté tandis que l'ordre +1 ou -1 couple le champ incident à un mode du guide. Si les paramètres de la structure (réseau et guide) sont correctement choisis, le champ accumulé dans le guide rayonne à son tour dans le demi-espace situé sous le guide de façon à interférer destructivement (figure 48) avec le champ directement transmis. Le faisceau incident n'a alors pas d'autre issue que d'être totalement réfléchi.

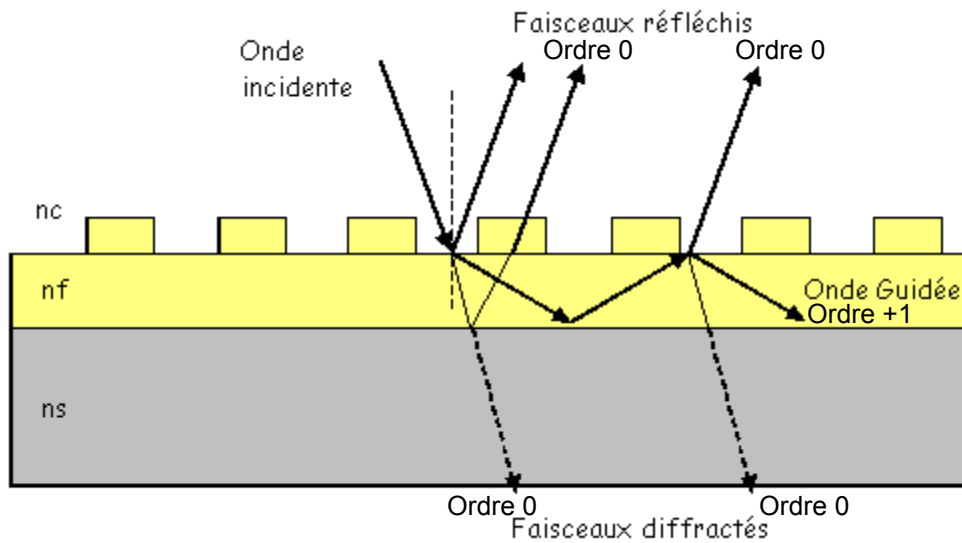


Figure 48. Schéma d'un réseau résonnant réfléchissant tout la lumière incidente

- La diffraction résonnante

L'association d'un réseau de diffraction et d'une couche diélectrique en présence d'un miroir peut également donner lieu par accumulation de champ dans la couche à une interférence destructive de l'ordre zéro réfléchi [75]. Cette configuration est celle utilisée dans le cas de notre dispositif dont l'explication phénoménologique vient au paragraphe suivant.

La combinaison résonnante d'un réseau métallisé et d'une couche diélectrique de haut indice mène à une interférence totalement destructive de l'ordre zéro réfléchi, grâce à l'accumulation du champ dans le film diélectrique en tant que mode à fuite. Si l'épaisseur de la couche diélectrique le permet, l'onde incidente est piégée et excite un mode qui interfère avec l'onde incidente réfléchie dans la direction de Fresnel. La figure 49 illustre la situation d'interférences destructives. La couche de haut indice agit comme un réservoir d'énergie dont le débit vers le guide multimode est régulé par le réseau. Le réseau agissant comme régulateur permet d'ajuster les modules des champs diffractés

dans l'ordre 1, la résonance du mode à fuite assure le déphasage de π entre les deux composantes réfléchies dans l'ordre zéro (celle directement réfléchi par le réseau et celle qui est re-rayonnée). Il y a par conséquent la possibilité d'annuler la réflexion globale dans la direction de Fresnel en rendant les modules des deux contributions égaux mais de signes opposés. Si l'ordre 1 est le seul à être diffracté, l'énergie n'a pas d'autre issue que d'être diffractée à 100% (aux pertes par absorption métallique près).

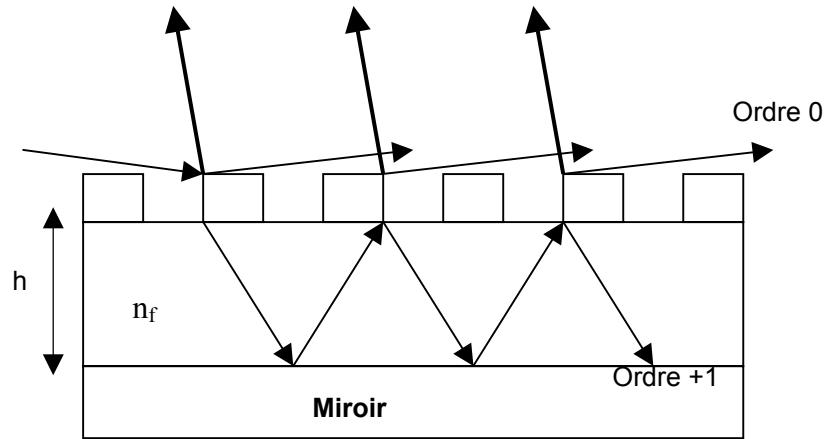


Figure 49. Interférence destructive pour la réflexion de Fresnel [74]

La modélisation numérique sera réalisée pour le réseau de couplage au moyen d'un code commercial basé sur la méthode C [76] pour le calcul du champ diffracté. La structure est conçue pour opérer en polarisation TE c'est à dire pour un champ électrique parallèle aux traits du réseau. Le travail de modélisation exposé ci-dessous vise à définir les structures de couplage optimales, c'est à dire présentant une efficacité de diffraction dans l'ordre +1 de 100% moins les pertes.

Le premier paramètre à déterminer est la période Λ du réseau dont une valeur de départ sera fixée à partir de simples considérations d'existence d'ordres de diffraction en utilisant la relation fondamentale des réseaux :

$$n_w \cdot \sin(\theta_m) = n_w \cdot \sin(\theta_{iw}) + m \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \quad \text{avec ici, } m=1 \quad (4.1.)$$

θ_{iw} est l'angle d'incidence du faisceau dans le guide, calculé selon la loi de Snell-Descartes à partir de l'angle d'incidence dans l'air θ_{ia} . θ_1 est l'angle de propagation du rayon diffracté dans l'ordre 1, n_w l'indice du guide d'onde multimode, et m est le numéro de l'ordre de diffraction considéré (égal à 1 dans notre cas particulier). La condition sine qua non pour obtenir une efficacité de 100% (moins les pertes par absorption) dans l'ordre 1 de diffraction est que seul cet ordre existe. En considérant une

incidence nulle, cette condition amène à écrire que $\frac{\lambda}{\Lambda} \geq n_w$. Mais sous incidence nulle la condition d'existence de l'ordre +1 est identique à celle de l'ordre -1 donc si ce dernier n'existe pas, l'ordre +1 qui nous intéresse ne peut exister non plus. Il faut donc rompre la symétrie et considérer une incidence négative. Dans ce cas, l'ordre +1 peut exister sans que l'ordre -1 puisse se propager. Si l'on se place à la limite où $\frac{\lambda}{\Lambda} = n_w$ les différents modes du guide épais pourront être excités à l'aide de l'ordre 1 de diffraction en faisant varier l'angle d'incidence entre une valeur quasi nulle et $\theta_{i\min}$ (angle négatif). Ce dernier peut être calculé à l'aide de la formule des réseaux en considérant le plus petit angle θ_1 pouvant se propager dans le guide. Cet angle $\theta_{1\min}$ est quant à lui fixé par les conditions de réflexion totale pour la propagation de la lumière dans le guide, il doit être plus grand que arcsin (n_s/n_w) où n_s est l'indice du substrat.

Remarquons à ce stade que si l'on choisit une valeur de Λ telle que $\frac{\lambda}{\Lambda}$ soit largement supérieur à n_w , la condition de non existence de l'ordre -1 restera valide mais il faudra largement augmenter le module de l'angle d'incidence pour voir apparaître l'ordre +1. On ne respectera donc plus la contrainte de travailler en incidence quasi-normale. Il est donc préférable de choisir la période la plus grande possible dans la limite fixée par l'inégalité $\frac{\lambda}{\Lambda} \geq n_w$.

Pour le dispositif « TEST » :

En prenant pour indice du guide d'onde $n_w=1,568$ à la longueur d'onde λ de 850 nm, la période maximale autorisée pour n'avoir qu'un ordre diffracté est 542 nm. Il se trouve qu'à l'époque de réalisation des réseaux nos connaissances sur le polymère allant servir pour la réalisation du guide épais étaient erronées et nous avons conçu le dispositif avec des réseaux de période 550 nm. Ceci aura pour conséquence l'existence d'une plage angulaire (angles négatifs) dans laquelle l'efficacité de diffraction dans l'ordre +1 ne pourra être optimale du fait de la diffraction simultanée de l'ordre -1.

En considérant l'indice de réfraction du pyrex $n_s=1,452$ à 850 nm on trouve une valeur minimale de $67,8^\circ$ pour θ_1 ce qui correspond à un angle minimal d'incidence dans l'air de -5.38° .

Pour le dispositif « GUIDE » :

L'indice du guide épais a été mesuré égal à 1,529, ce qui conduit à une période maximale de 555.9 nm. Comme précédemment, nous avons choisi de réaliser les réseaux du dispositif avec une période de 550 nm, mais cette fois cette valeur permet bien de satisfaire la condition de non existence de l'ordre -1 pour les incidences négatives. On trouve par ailleurs une valeur minimale de $71,7^\circ$ pour θ_1 ce qui correspond à un angle minimal d'incidence dans l'air de -5.38° .

La figure 50 montre le chemin parcouru par le faisceau incident et définit les différentes annotations que nous retrouverons tout au long de ce manuscrit.

On s'intéresse aussi au nombre de modes pouvant se propager dans chacun des guides et à la plage angulaire dans laquelle ils peuvent être excités. Considérons pour cela l'équation de dispersion en polarisation TE :

$$k_0 \cdot h_w \sqrt{n_w^2 - n_s^2} - A \tan \left(\sqrt{\frac{n_e^2 - n_s^2}{n_w^2 - n_e^2}} \right) - A \tan \left(\sqrt{\frac{n_e^2 - n_c^2}{n_w^2 - n_e^2}} \right) - m\pi = 0 \quad (4.2)$$

avec $k_0 = 2\pi/\lambda$, h_w l'épaisseur du guide, n_e l'indice effectif du mode, n_w l'indice du guide, n_s l'indice du substrat, n_c l'indice du revêtement qui est ici de l'air et m le numéro du mode guidé. L'indice effectif n_e est compris entre la valeur de l'indice du guide et la valeur de l'indice du substrat. Pour connaître le nombre de modes guidés, il faut prendre pour valeur de n_e la plus proche valeur de l'indice du substrat, soit : $n_e = n_s$.

Nous obtenons la formule suivante :

$$k_0 \cdot h_w \sqrt{n_w^2 - n_s^2} - A \tan \left(\sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_w^2 - n_s^2}} \right) - m_{\max} \cdot \pi = 0 \quad (4.3.)$$

$$m_{\max} = \frac{k_0 \cdot h_w \sqrt{n_w^2 - n_s^2} - A \tan \left(\sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_w^2 - n_s^2}} \right)}{\pi} \quad (4.4.)$$

Pour le dispositif « TEST » :

Pour $n_w = 1,568$, $h_w = 50\mu\text{m}$, $n_s = 1,452$ et $n_c = 1$ à la longueur d'ondes de 850 nm, on obtient un nombre de modes égal à :

$$N = m_{\max} + 1 = 70$$

Pour le dispositif « GUIDE » :

Pour $n_w = 1,529$, $h_w = 40\mu\text{m}$, $n_s = 1,452$ et $n_c = 1$ à la longueur d'ondes de 850 nm, on obtient un nombre de modes égal à :

$$N = m_{\max} + 1 = 45$$

Pour des guides aussi épais, l'indice effectif des modes peut être calculé de manière plus simple en utilisant l'approximation suivante :

$$n_{em} \cong n_w - \frac{1}{8n_w} \left(\frac{(m+1)\lambda}{h_w} \right)^2 \quad (4.5.)$$

Vous trouverez en annexes 5 et 6 (p. 170 et 173), l'indice effectif de chacun des modes des deux guides considérés calculé à l'aide de cette formule. Cet indice effectif est lié à l'angle θ_1 par la relation suivante :

$$n_{em} = n_w \sin \theta_{1m} \quad (4.6.)$$

On peut donc déduire du calcul des indices effectifs la plage angulaire d'angles de diffraction sous lesquels on observera un guidage. En utilisant la formule des réseaux et la relation de Snell-Descartes à l'interface guide air on en déduit la plage angulaire des angles d'incidence dans l'air qui seront utilisés pour caractériser les dispositifs.

Pour le dispositif « TEST » :

Les angles de diffraction θ_1 permettant le guidage sont compris entre $68,12^\circ$ et $89,69^\circ$

Les angles d'incidence dans l'air associés sont compris entre $-5,18^\circ$ et $1,29^\circ$

Pour le dispositif « GUIDE » :

Les angles de diffraction θ_1 permettant le guidage sont compris entre 72° et $89,6^\circ$

Les angles d'incidence dans l'air associés sont compris entre $-5,23^\circ$ et $-0,94^\circ$

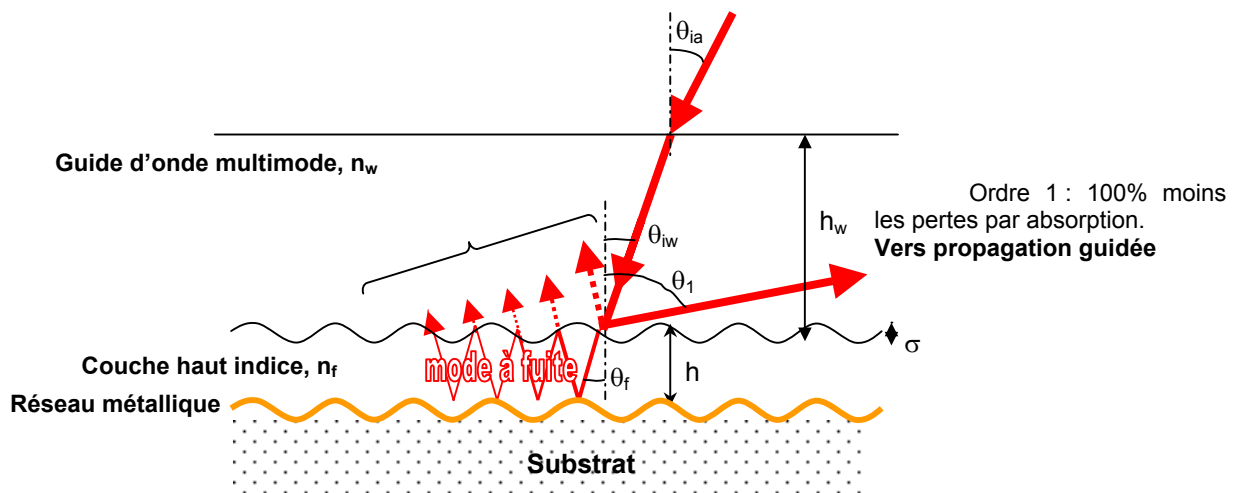


Figure 50. Structure diffractante résonante servant au couplage de l'onde d'espace libre dans le guide multimode et représentation schématique du mode à fuite excité dans la couche haut indice.

4. La modélisation

4.1. Le principe du calcul des efficacités diffractées

4.1.1. Le code de calcul

Les efficacités de diffraction sont calculées grâce à un code commercial disponible au laboratoire et dont le principe est expliqué dans ce paragraphe. Le programme de modélisation utilisé a été développé par N. Lyndin de l'Académie des Sciences de Moscou et est basé sur la méthode « C ». Cette méthode traite des structures réseaux multicouches (figure 51) dont l'amplitude et la forme de la modulation est ajustable pour chacune des interfaces. Ce code considère l'interaction d'une onde plane électromagnétique avec la structure corruguée multicouche et calcule les efficacités de tous les ordres de diffraction réfléchis et transmis. Nous présentons ici l'interface utilisateur de ce programme ainsi que ses capacités par rapport à notre étude sur le réseau de couplage. J'expliquerai en quelques lignes chacune des interfaces.

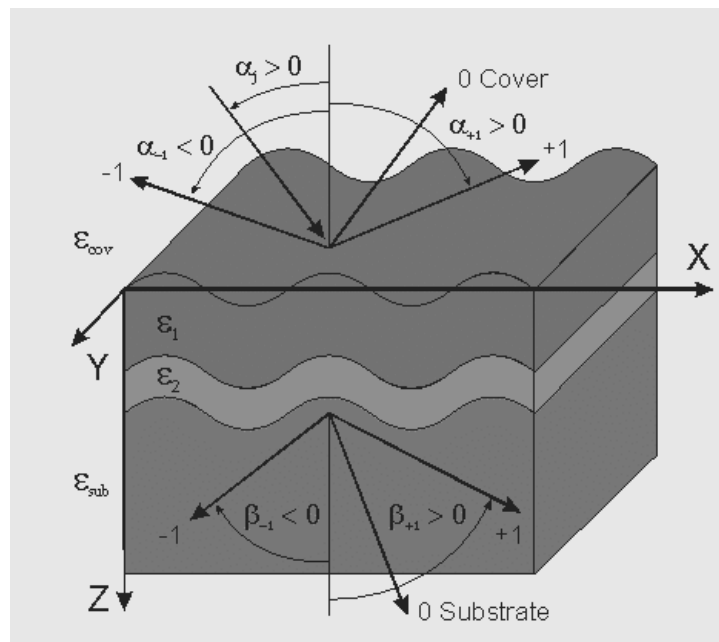


Figure 51. Géométrie de la structure pour le code Grating « C-Classic »

La figure 52 montre la première interface « General » permettant de définir les paramètres suivants : polarisation TE ou TM, longueur d'onde, angle d'incidence et nombre d'ordres pris en compte pour la décomposition du champ.

La deuxième interface « layer » permet la conception de la structure diffractante simple ou multicouche. L'atout principal de ce code est de pouvoir définir des structures multicouches complexes tout en gardant une grande simplicité d'acquisition. On peut définir le nombre de couches

composant le système optique (substrat, films intermédiaires, superstrat) et leurs caractéristiques opto-géométriques. Les films sont numérotés du superstrat ($n^{\circ}1$) vers le substrat ($n^{\circ}X$) avec X le nombre de couches définies. Le code contient déjà une source de données sur les matériaux les plus usuels dans le domaine de l'optique guidée.

Figure 52. Données préliminaires : nombre d'ordres, polarisation, longueur d'onde, angle d'incidence

Exchange of Cover - Substrate Reference		Permittivity		Refractive Index	
C - S		Real	Imag	Real	Imag
Number of Layers	1	2.337841	0	1.529	0
Layer	1	4.0401	0	2.01	0
Thickness, nm	141.0016637	-32.63124933	1.733428161	0.151672194	5.714390062

Figure 53. Définition de la structure réseau multicouche

L'onglet « grating » (Figure 54) caractérise le réseau proprement dit. Il prend en compte plusieurs paramètres : période du réseau, profondeur du réseau, nombre, amplitude et phase des harmoniques de Fourier pris en compte pour définir le profil de la structure.

Figure 54. Définition du réseau : période, profondeur et analyse du profil.

L'interface « scanning » (Figure 55) permet d'étudier les tolérances sur différents paramètres dans un ordre donné. On peut mesurer l'efficacité en fonction de nombreux paramètres de manière indépendante.

Figure 55. Définition des paramètres à faire varier

L'étape d'optimisation (Figure 56) affiche les valeurs initiales de l'ensemble des paramètres variables de la structure. L'utilisateur choisit les paramètres à optimiser : conditions d'exposition

(longueur d'onde, angle d'incidence), géométrie du réseau (période, profondeur du réseau, épaisseur des différentes couches). L'optimisation est basée sur l'approche de Fletcher et Powell [77].

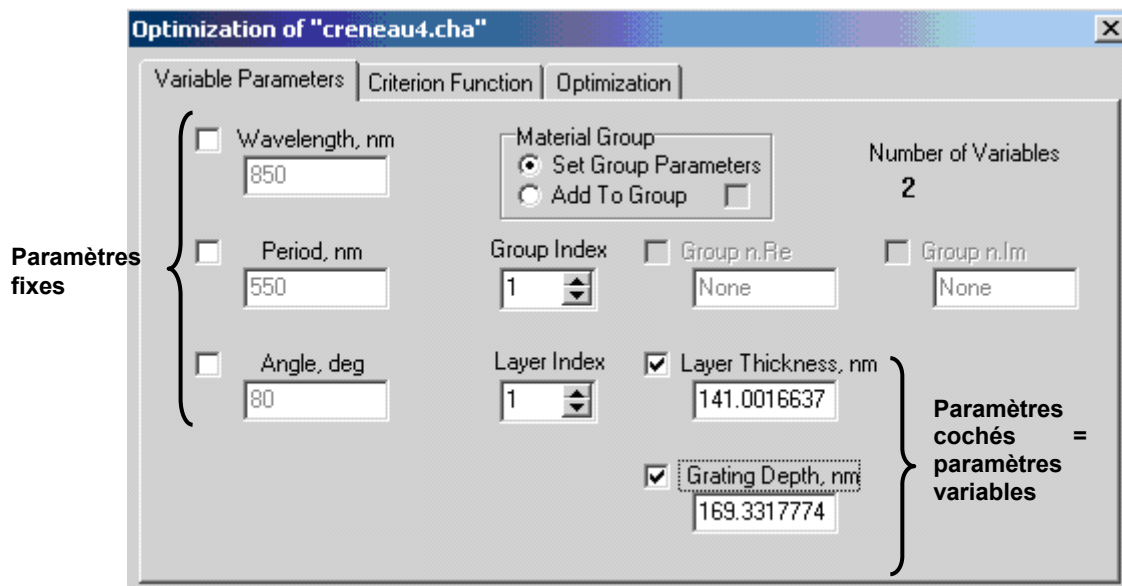


Figure 56. Choix des paramètres à optimiser

L'utilisateur définit les efficacités de diffraction désirées dans les différents ordres de diffraction en les affectant d'un poids variant de 0 à 1 comme le montre la figure 57.

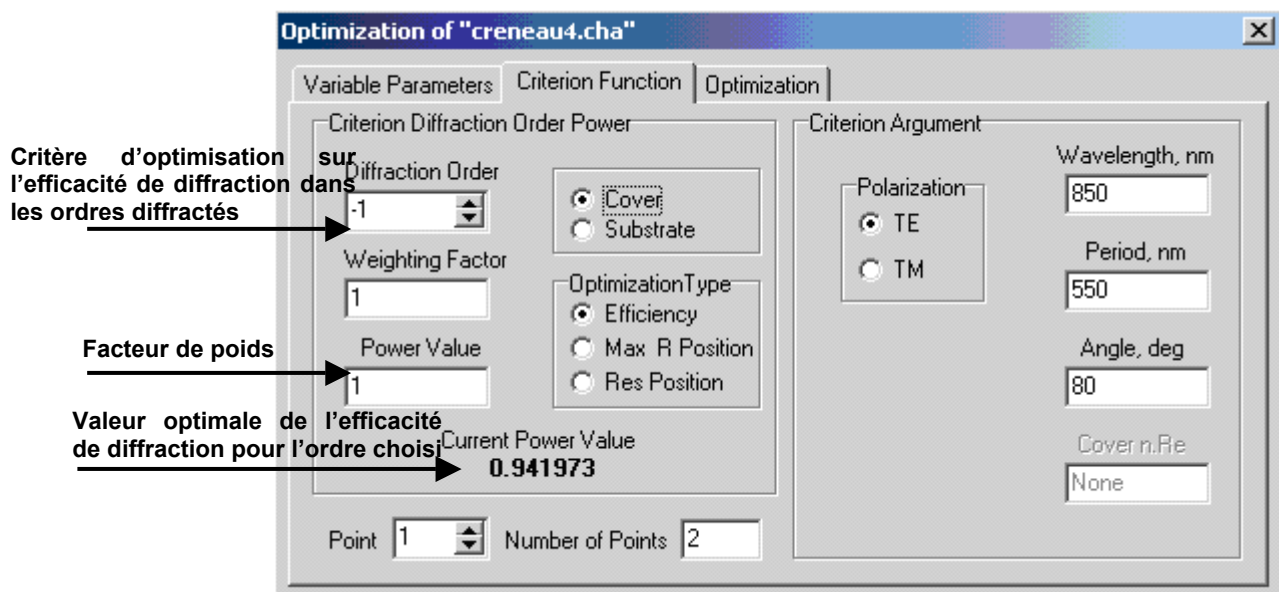


Figure 57. Définition des critères d'optimisation

Dans ce travail les paramètres pris en compte pour l'optimisation sont l'épaisseur de la couche diélectrique et la profondeur du réseau. Les paramètres laissés fixes sont la longueur d'onde, la période du réseau et l'angle d'incidence. Une fois la structure définie, nous pouvons calculer les efficacités de diffraction optimales ainsi que les tolérances par rapport à un paramètre donné.

4.1.2. Les résultats de l'optimisation

Pour optimiser la structure, il faut d'abord la modéliser. Le profil du réseau est simulé à l'aide d'une série de Fourier à cinq harmoniques plutôt qu'une seule fonction sinus (figure 59). Les réseaux élaborés n'ont ni le profil sinus ni le profil créneau ordinaire par conséquent cette modélisation en série de Fourier nous permet de modéliser un profil un peu plus rectangulaire à l'image des profils caractérisés par AFM (figure 58). La structure fonctionne sous une incidence TE à une longueur d'onde de 850 nm. Le substrat a été microstructuré puis recouvert d'une couche d'or dont l'indice de réfraction complexe utilisé pour la simulation est $0,198 + j\,5,634$ [76]. L'indice de réfraction de la couche diélectrique n_f est choisie égale à 1,9 correspondant à l'indice du HfO_2 évaporé.

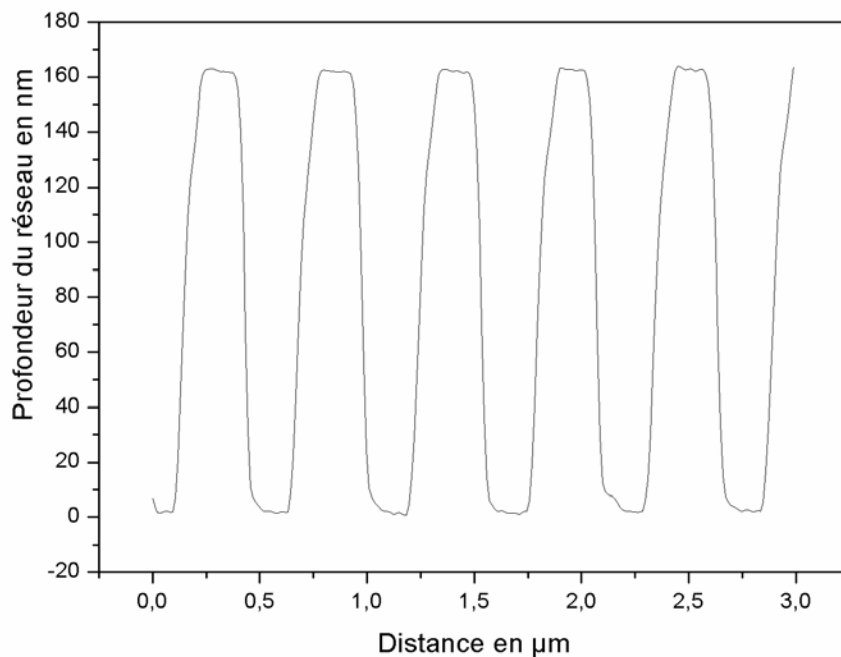


Figure 58. Profil de réseau gravé mesuré par AFM

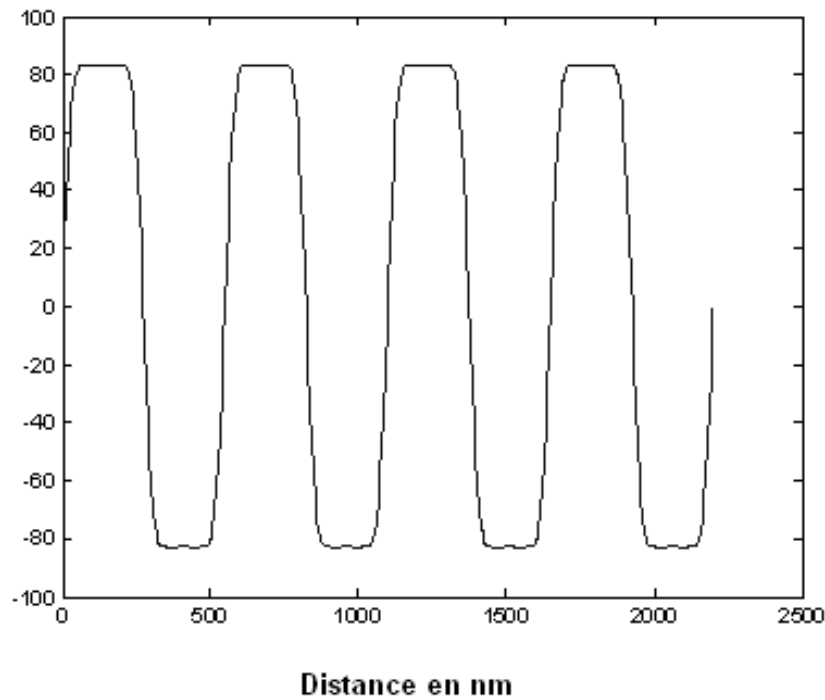


Figure 59. Profil théorique du réseau pris en compte dans les calculs

Le tableau 12 reprend les valeurs préalablement calculées et prises en compte pour l'optimisation du dispositif à 850 nm. L'efficacité de diffraction sera calculée sur la plage d'incidence angulaire dans l'air propre à chacun des guides et calculée précédemment.

Comme décrit précédemment, le guide du dispositif « TEST » supporte 70 modes qui peuvent être excités par l'ordre de diffraction +1 quand on ajuste l'angle d'incidence dans l'air θ_{air} entre $-5,18^\circ$ et $1,29^\circ$. Les ordres les plus bas sont excités par des angles d'incidence positifs en couplage co-directionnel tandis que les modes les plus élevés sont excités par des angles d'incidence négatifs en couplage contra-directionnel (la projection du vecteur d'onde incident sur le plan du substrat est dirigée vers la gauche tandis que celle du vecteur d'onde diffracté est dirigée vers la droite). La plage angulaire pour le guide hybride du dispositif « GUIDE » supporte 45 modes qui peuvent être excités pour des angles d'incidence dans l'air compris entre $-5,23^\circ$ et $-0,94^\circ$. Cette fois tous les ordres sont excités par des angles d'incidence négatifs en couplage contra-directionnel.

Paramètres préalables	Valeurs
ns	1,452 (PYREX)
nw	1,529 (Matériau hybride élaboré par voie sol-gel) 1,568 (polymère EPOCLAD)
λ	850 nm
Angle θ incident minimal	71,7° pour le matériau hybride 67,8° pour le polymère EPOCLAD
Période Λ du réseau	550 nm
Plage angulaire dans l'air	Pour le guide d'indice $n=1,568$: [-5,18 ; 1,29] Pour le guide d'indice $n=1,529$: [-5,23 ; -0,94]

Tableau 12. Récapitulatifs des valeurs importantes du dispositif

La profondeur du réseau σ et l'épaisseur h de la couche mince diélectrique de HfO_2 sont deux paramètres à optimiser pour atteindre un maximum de diffraction dans les gammes d'angles incidents dans l'air (définis dans le tableau 12). Les meilleures valeurs trouvées sont $\sigma_{\text{TEST}} = 186$ nm et $h_{\text{TEST}} = 158$ nm et $\sigma_{\text{guide}} = 175$ nm et $h_{\text{guide}} = 173$ nm qui mènent à aux efficacités de diffraction décrites dans les figures 60 et 61 respectivement.

Pour le dispositif « TEST » (figure 60) l'efficacité dans l'ordre 1 atteint 93,4% pour un angle d'incidence dans l'air $\theta_{\text{ia}} = -2,63^\circ$ ($\theta_1 = 73,04^\circ$ dans le guide). L'efficacité augmente d'abord progressivement entre -5° (86%) et $-2,63^\circ$ (93,4%). Pour des angles plus grands, l'efficacité de couplage tombe à 40 % en raison de l'apparition de l'ordre -1 dans lequel une partie de l'énergie est redistribuée. L'efficacité devient nulle pour $1,29^\circ$. La balance de puissance, qui est la somme de toutes les efficacités de diffraction (ordre 0 + ordre 1 + ordre -1 -quand il existe-) permet d'estimer les pertes dues à l'absorption métallique à environ 5,5% au voisinage du maximum d'efficacité de diffraction.

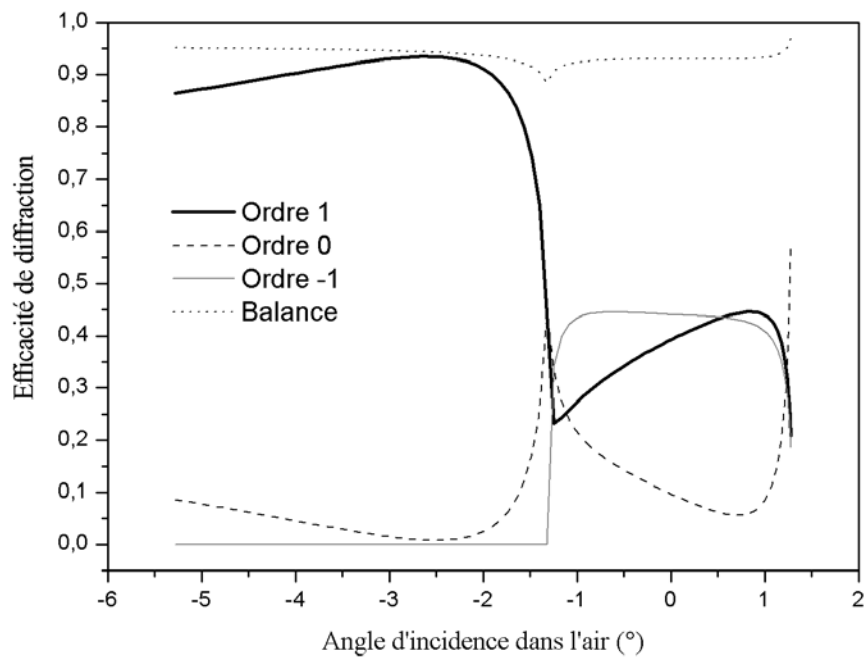


Figure 60. Efficacité théorique diffractée dans le guide d'onde EPOCLAD en fonction de l'angle d'incidence dans l'air $[-5,38^\circ ; 1,23^\circ]$

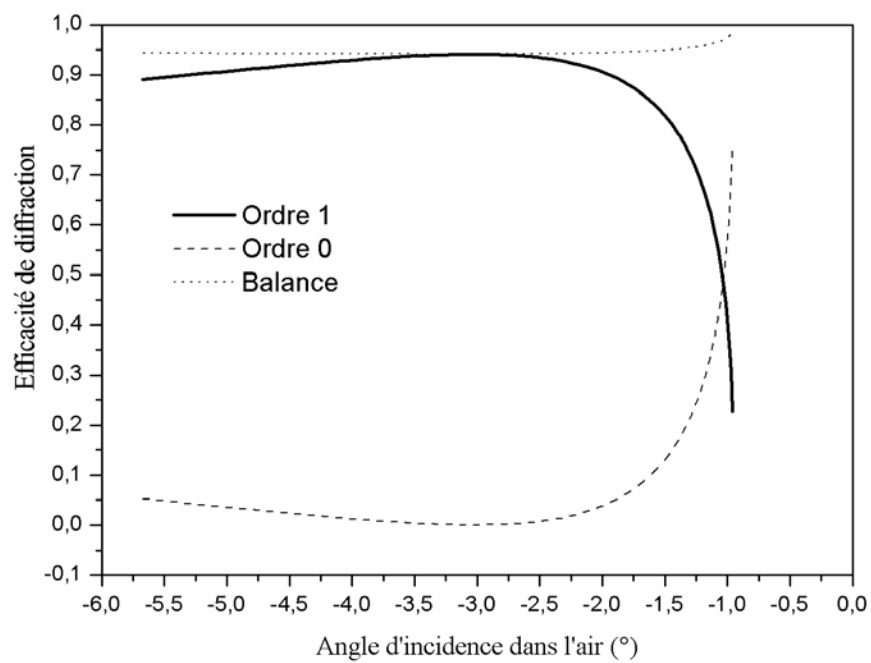


Figure 61. Efficacité théorique diffractée dans le guide d'onde hybride en fonction de l'angle d'incidence dans l'air $[-5,62^\circ ; 0,96^\circ]$

Pour le dispositif « GUIDE » (figure 61) l'efficacité dans l'ordre 1 atteint 94,15% pour l'angle $\theta_{ia} = -3,05^\circ$ dans l'air ($\theta_1 = 77,45^\circ$ dans le guide) et on trouve un palier supérieur à 80% d'efficacité pour une gamme d'angles comprise entre -3° et -5° . Pour les angles supérieurs à -3° l'efficacité de diffraction chute pour s'annuler à $-0,94^\circ$. La balance de puissance permet d'estimer les pertes à environ 4,5% dans la gamme d'angles où l'efficacité est la plus forte. Le tableau 13 récapitule les valeurs optimales des paramètres pour réaliser une structure dont l'efficacité de diffraction serait proche de 100%.

Paramètres à optimiser	Valeurs optimales	Efficacité de diffraction simulée
Epaisseur de la couche d'HfO ₂	Avec le guide polymère (n=1,568) : 186 nm	avec le guide polymère (n=1,568) : 93,4% pour un angle de $73,04^\circ$ dans le guide soit $-2,63^\circ$ dans l'air
	Avec le guide hybride (n=1,529) : 173 nm	Avec le guide hybride (n=1,529) : 94,15% pour un angle de $77,45^\circ$ dans le guide soit $-3,05^\circ$ dans l'air
Profondeur du réseau	Avec le polymère (n=1,568) : 158 nm	
	Avec le guide hybride (n=1,529) : 175 nm	

Tableau 13. Valeurs optimales des paramètres variables

4.2. L'influence des paramètres opto-géométriques de la structure sur l'efficacité de diffraction du réseau résonnant

Ce paragraphe examine l'évolution de l'efficacité de diffraction d'un réseau résonnant lorsque la longueur d'onde d'utilisation, la profondeur du réseau, l'épaisseur et l'indice de la couche diélectrique de haut indice et l'indice du guide d'onde multimode varient.

Influence de la longueur d'onde d'utilisation

La figure 62 montre que la structure réseau est assez tolérante pour les longueurs d'ondes supérieures à 850 nm alors que l'efficacité chute rapidement pour les plus faibles longueurs d'ondes. On observe une diminution de 15 % d'efficacité pour le dispositif « TEST » et de 5% pour le dispositif « GUIDE » sur une plage spectrale de 50 nm (entre 850 et 900 nm). Les sources lasers telles que les VCSEL émettant à 850 nm ont une largeur spectrale suffisamment étroite (quelques nanomètres) pour être compatibles avec la structure. La longueur d'onde d'émission de ces VCSEL peut néanmoins varier d'un composant à l'autre, il est donc intéressant d'avoir une certaine tolérance vis-à-vis de la longueur d'onde. On note l'effet non négligeable de l'indice du guide d'onde multimode sur l'efficacité de diffraction, qui peut permettre d'adapter la structure à la source. On se souviendra néanmoins que la période du réseau n'a pas été choisie de manière optimale pour la structure « TEST », cela ne nous place donc pas dans les conditions les plus favorables pour cette étude des tolérances.

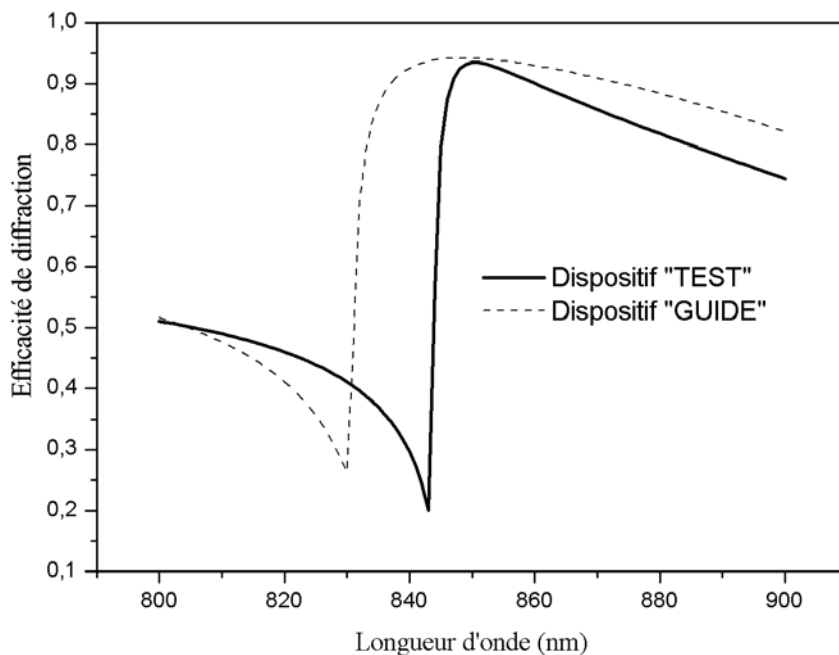


Figure 62. Variations spectrales de l'efficacité de diffraction dans l'ordre +1 pour l'angle $\theta_{ia} = -3,05^\circ$ pour le dispositif « guide » et $\theta_{ia} = -2,63^\circ$ pour le dispositif « TEST »

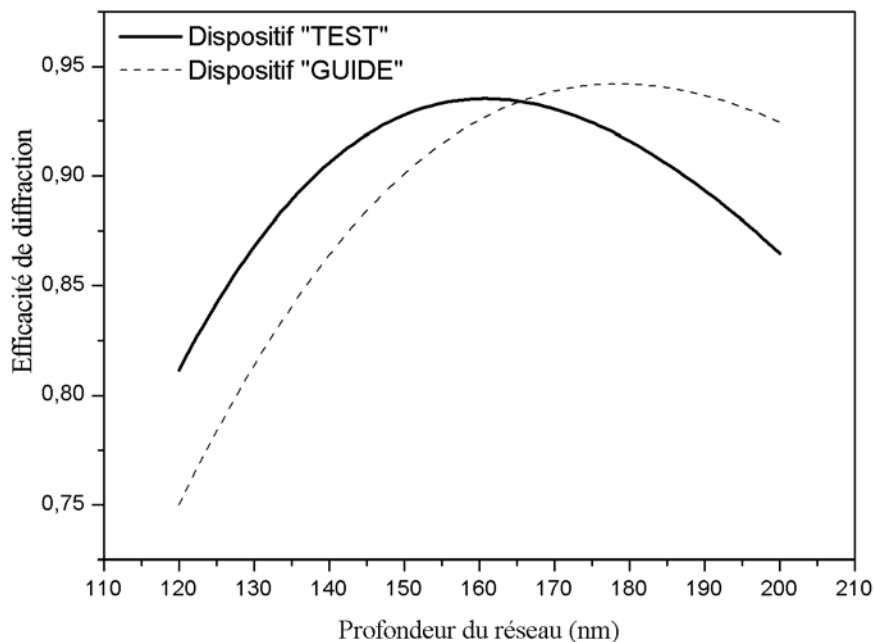


Figure 63. Variation de l'efficacité de diffraction dans l'ordre +1 selon la profondeur du réseau de diffraction

Influence de la profondeur du réseau

Les variations de l'efficacité de diffraction dans l'ordre 1 en fonction de la profondeur du réseau (Figure 63) suivent le même comportement pour les deux dispositifs. On observe une différence de 15 à 20% entre la valeur d'efficacité la plus basse (81 %) et la plus haute (94 %) lorsque la profondeur des sillons du réseau varie d'environ 100 nm, ce qui constitue une variation largement supérieure à l'incertitude obtenue lors d'une gravure de type RIBE. Dans ce calcul, toutes les interfaces ondulées sont supposées posséder le même profil et la même profondeur de réseau. On ne tient donc pas compte d'un éventuel changement de profondeur lié à une mauvaise réplique du profil lors du dépôt des différentes couches minces constituant le réseau résonnant.

Influence de l'épaisseur de la couche diélectrique

Les variations d'épaisseur de HfO_2 (figure 64) pour le dispositif « GUIDE » ont un effet très faible sur l'efficacité de diffraction. Les résultats montrent une efficacité supérieure à 90% sur une gamme d'épaisseur allant de 158 nm à 220 nm. Pour des épaisseurs plus petites l'efficacité chute jusqu'à 70% à 140 nm. Cette gamme est plus limitée (comprise entre 170 et 203 nm) pour le dispositif « TEST ». Si on s'éloigne trop de l'épaisseur optimale (186 nm) l'efficacité baisse rapidement : 65 % pour une épaisseur de 220 nm ou 140 nm. De plus, ces courbes sont dissymétriques. Il faudra donc viser une valeur au moins égale à la valeur optimale tout en sachant que l'incertitude expérimentale sur ce paramètre peut atteindre $\pm 15\text{-}20$ nm.

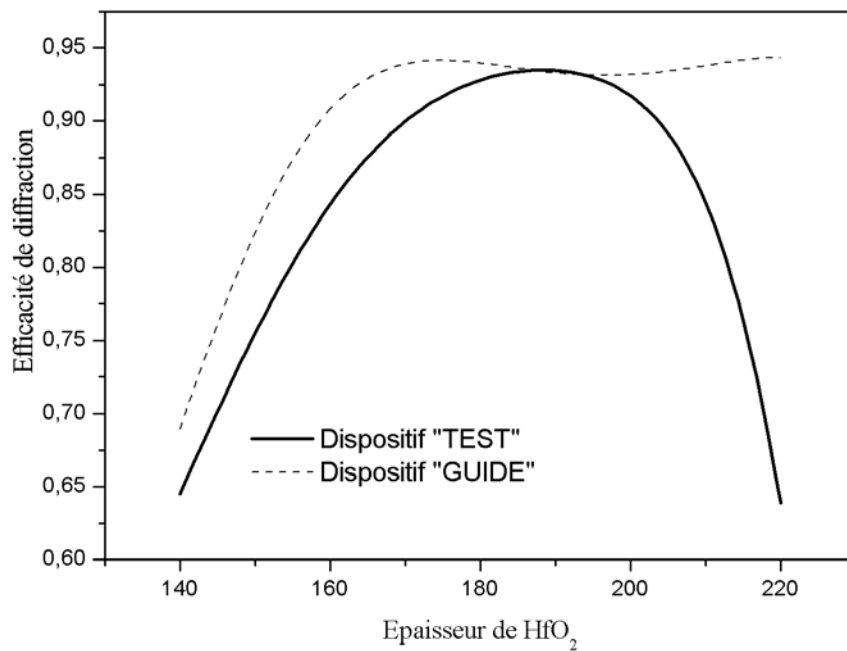


Figure 64. Variation de l'efficacité de diffraction dans l'ordre +1 suivant l'épaisseur de HfO₂ déposé

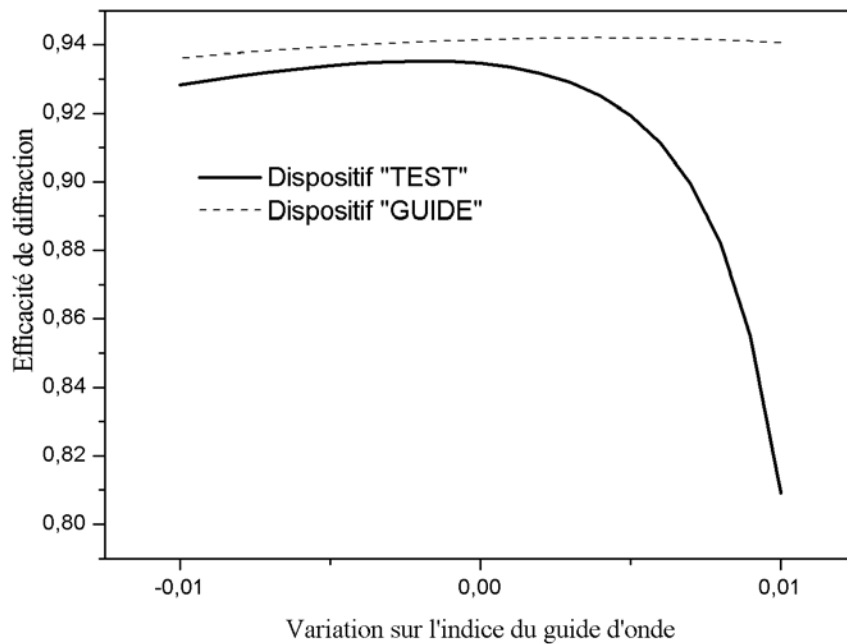


Figure 65. Variation de l'efficacité de diffraction dans l'ordre 1 en fonction de la variation d'indice du guide d'onde par rapport aux valeurs dans le tableau 12

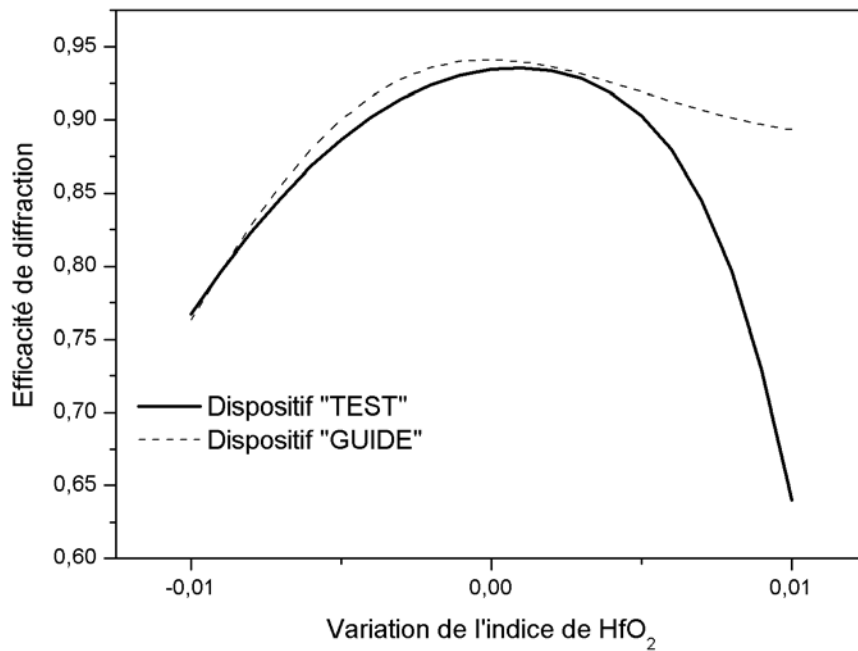


Figure 66. Tolérance sur l'indice du film diélectrique de haut indice (HfO_2)

Influence de l'indice de réfraction du guide d'onde multimode

La figure 65 montre une excellente efficacité ($>90\%$) pour le dispositif « GUIDE » dont l'indice varie de $\pm 0,01$ et pour lequel l'efficacité dans l'ordre 1 (à $\theta_{ia} = -3,05^\circ$) a tendance à augmenter pour des indices supérieurs à 1,529. Le dispositif « TEST » est moins tolérant sur l'indice du guide multimode puisque une variation de 0,01 vers les indices supérieurs entraîne une perte d'efficacité de 14%. L'indice de réfraction du guide multimode peut être mesuré avant la réalisation de la structure ; l'incertitude expérimentale pour ce paramètre dépend essentiellement de la technique de mesure. Nous avons utilisé la technique des m-lines et l'ellipsométrie. On peut estimer connaître l'indice à ± 0.005 dans le meilleur des cas et à ± 0.01 dans le pire des cas.

Influence de l'indice de réfraction de la couche de haut indice (figure 66)

La mesure préalable que nous avons faite de l'indice de réfraction du HfO_2 ne nous a pas permis de l'estimer avec une aussi grande précision. En effet, l'épaisseur de la couche était trop faible (1 mode TE observé) pour les mesures par spectroscopie des lignes noires. Nous l'avons estimé à 1,9 à 850 nm. Le dispositif « GUIDE » a une bonne tolérance sur des valeurs d'indice de HfO_2 supérieures à 1,9 mais pour des valeurs d'indices plus faible on obtient une baisse de 25% sur l'efficacité de diffraction dans l'ordre 1. L'efficacité du dispositif « TEST » dépend plus fortement de l'indice de la couche diélectrique : l'efficacité baisse fortement pour des valeurs d'indices s'écartant de l'indice optimal. Ici

une variation de $\pm 0,01$ sur l'indice entraîne une perte de 20% pour des indices inférieurs et 35 % pour des indices plus élevés.

5. Conclusion

Les dispositifs présentés dans ce rapport sont conçus pour coupler puis découpler, avec une grande efficacité, une onde sous incidence quasi normale dans un guide d'onde fortement multimode. Ils sont composés de deux réseaux résonnants diffractant à l'interface substrat-guide d'onde réalisés à partir d'un film métal corrugué périodiquement recouvert d'une couche de haut indice. Il a été démontré à travers cette modélisation qu'un tel réseau résonnant peut diffracter théoriquement environ 94% de l'intensité incidente dans l'ordre 1. Nous avons vu que l'efficacité de diffraction présente une tolérance relativement élevée vis-à-vis des paramètres optiques (indice de réfraction, longueur d'onde) et géométriques (angle d'incidence, épaisseur des couches, profondeur du réseau) de la structure. Enfin, lors de la caractérisation de l'efficacité globale du dispositif, il faudra tenir compte des pertes par réflexion à l'entrée et à la sortie du guide, de l'absorption et de la diffusion dans le guide épais et du fait qu'on utilise deux réseaux de diffraction.

Chapitre 5. Caractérisation des dispositifs et interprétation des résultats

5.1. Fabrication et contrôle dimensionnel des dispositifs « TEST » et « GUIDE »	114
5.1.1. Fabrication du dispositif «TEST »	114
5.1.2. Fabrication du dispositif « GUIDE »	116
5.2. Mesure de l'efficacité de couplage-découplage du dispositif	118
5.2.1. Le Montage de caractérisation.....	118
5.2.2. La caractérisation du dispositif « TEST » et interprétation.....	119
5.2.3. La caractérisation du dispositif « GUIDE» et interprétation	123

1. Fabrication et contrôle dimensionnel des dispositifs « TEST » et « GUIDE »

1.1. Fabrication du dispositif « TEST »

Les dispositifs fabriqués incluent deux réseaux résonnants de 40 mm de longueur, de 5 mm de large et séparés de 30 nm sur un substrat en pyrex de 50 x 50 mm². Les deux réseaux résonnants ont été fabriqués par exposition holographique. Pour ce faire, une couche de résine positive SHIPLEY 505 SPR a été déposée sur le substrat et exposée à une figure d'interférences, produite par un laser He-Cd de longueur d'onde 442 nm, à travers un cache comprenant deux ouvertures ayant les dimensions fixées pour les réseaux. Après développement, les réseaux en résine apparaissent suivant la géométrie représentée sur la figure 67. Le substrat a ensuite été gravé par RIBE (Reactive Ion Beam Etching) à travers le motif en résine pour approcher la profondeur de 158 nm qui optimise le fonctionnement du réseau (voir chapitre 4). L'ensemble de ces opérations a été réalisé au Laboratoire Hubert Curien par Svetlen Tonchev, Stéphanie Reynaud et Jean-Claude Pommier. Les substrats gravés ont ensuite été transférés à l'Université de Gand. Une couche réfléchive d'or (épaisseur de 150 nm \pm 15 nm) a été évaporée sur les deux réseaux, puis recouverte d'une couche de HfO₂ d'épaisseur 186 nm \pm 15 nm. La totalité du substrat a ensuite été recouverte d'un guide d'onde polymère commercial de type epoxy (Epoclad, Microresist Technologies) d'épaisseur 50 μ m pour conduire la lumière d'un réseau résonnant à l'autre.

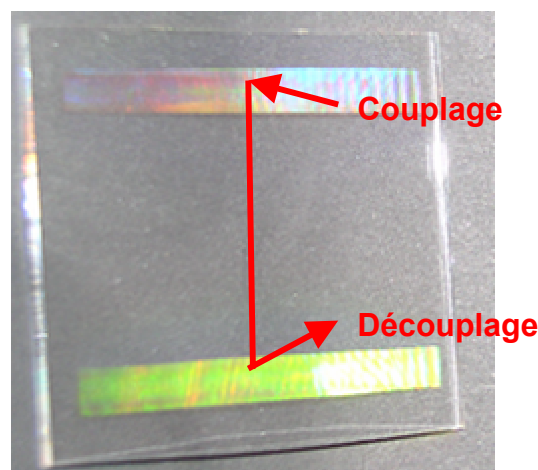


Figure 67. Photographie des deux réseaux parallèles sur un substrat de pyrex 5x5 cm²

La période des réseaux gravés dans le pyrex (550 nm) a été mesurée optiquement par un montage Littrow à une longueur d'onde de 633 nm et la profondeur (environ 165 nm) a été mesurée par AFM (figure 68)

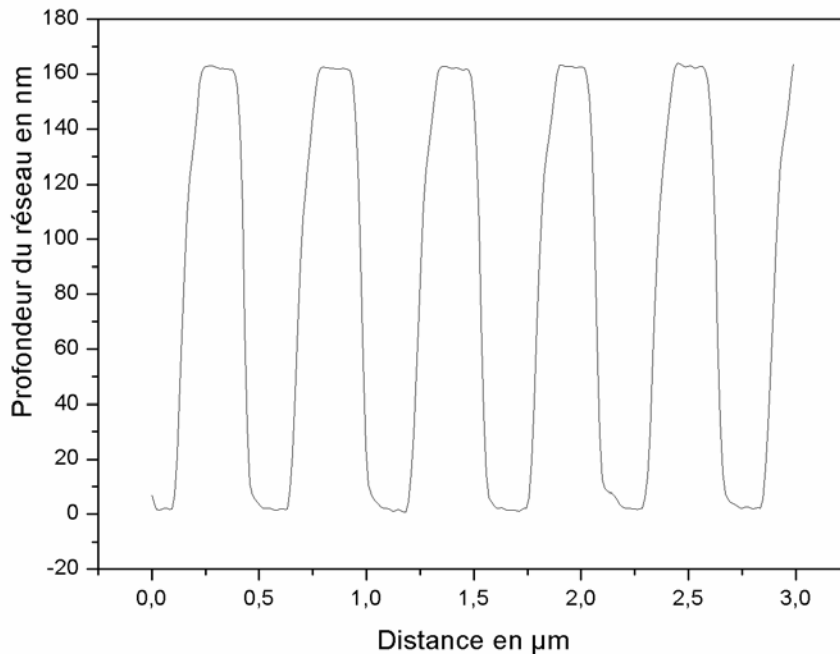


Figure 68. Image AFM du réseau gravé dans le pyrex

Une image MEB a été réalisée (par Paul Jouffrey à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne) afin de contrôler le profil du réseau après l'empilement de toutes les couches définies ci-dessus. L'échantillon a été découpé perpendiculairement aux traits des réseaux. La différence de ductilité entre le substrat et le polymère a conduit au décollement partiel du polymère. Ce dernier a entraîné avec lui la couche de HfO_2 et une partie de la couche d'or se trouvant sur le dessus des lignes du réseau gravé dans le pyrex (ligne claire en pointillés). L'or déposé dans les sillons est quant à lui resté sur le substrat. La figure 69 montre une image MEB de la section droite de la structure or et HfO_2 restée accrochée au polymère.

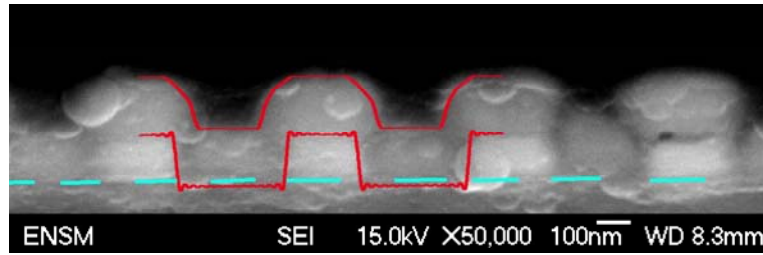


Figure 69. Image MEB de la coupe du réseau résonnant dans sa largeur

Les différents éléments apparaissent sur l'image d'autant plus clairs que leur numéro atomique (Z) est élevé. Ainsi le polymère composé d'atomes de carbone et d'oxygène de numéros atomiques respectifs 6 et 8 apparaît en noir en haut de l'image. Le HfO_2 ($Z_{\text{Hf}} = 72$) vient immédiatement dessous en gris et forme une couche d'environ 200 nm d'épaisseur. Des plots d'or plus clairs ($Z_{\text{Au}} = 79$) apparaissent sous les lignes du réseau d' HfO_2 . L'or contenu dans les sillons du réseau n'est pas visible sur cette image, qui ne montre que la partie de la structure qui a adhéré au polymère lors du décollement. Cette image permet d'observer une modification du profil et du rapport ligne-espace de la couche d'hafnia. Le film d'or épouse mieux le profil du réseau gravé dans le pyrex observé par AFM. Afin de mieux modéliser le comportement de cette structure, nous allons refaire les calculs d'efficacité de diffraction en tenant compte des paramètres mesurés a posteriori à l'aide de l'image MEB. On prendra en compte deux profils de réseau différents pour l'or et l'hafnia qui seront représentés par des séries de Fourier comprenant 21 et 15 composantes respectivement. Ces profils ont été dessinés en rouge sur l'image MEB. La profondeur des réseaux restera inchangée, de l'ordre de 160 nm. En revanche l'épaisseur de la couche de HfO_2 sera prise égale à 200 nm et non plus à 186 nm.

1.2. Fabrication du dispositif « GUIDE »

Le dispositif « GUIDE » est fabriqué selon la même procédure que le dispositif « TEST » : deux réseaux gravés à une profondeur s'approchant de 175 nm, puis métallisés avec une couche d'or de $150 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$ et recouvert d'une couche de haut indice d' HfO_2 de $173 \text{ nm} \pm 15 \text{ nm}$. Le guide d'onde hybride multimode est ensuite déposé au Laboratoire sur toute la surface de l'échantillon. La fabrication des films épais d'épaisseur environ $40 \text{ }\mu\text{m}$ par spin-coating dont la surface comporte encore des imperfections (ondulations de surface notamment) est décrite dans le chapitre 3 de ce manuscrit.

Sur cet échantillon, le profil des deux réseaux de diffraction mesuré par AFM après le dépôt d' HfO_2 (c'est à dire une fois la structure résonnante terminée) sont différents (Figure 70). Un des réseaux résonnants a une profondeur comprise entre 155 et 165 nm tandis que le deuxième réseau a une

profondeur comprise entre 240 et 250 nm. Ces deux réseaux avaient aussi été mesurés après le dépôt d'or et aucune différence significative n'était apparue, leur profondeur correspondait à celle obtenue après gravure et valait 169 nm. Nous n'avons pas à ce jour d'explication pour cette grande différence de profondeur observée sur deux réseaux distants de 3 cm sur l'échantillon et traités simultanément lors de toutes les étapes de fabrication. Ces paramètres expérimentaux seront pris en compte pour effectuer une nouvelle modélisation du dispositif plus fidèle à la réalité. Comme pour le dispositif « TEST », on retrouve un élargissement des parties en relief du réseau (augmentation du rapport ligne-espace)

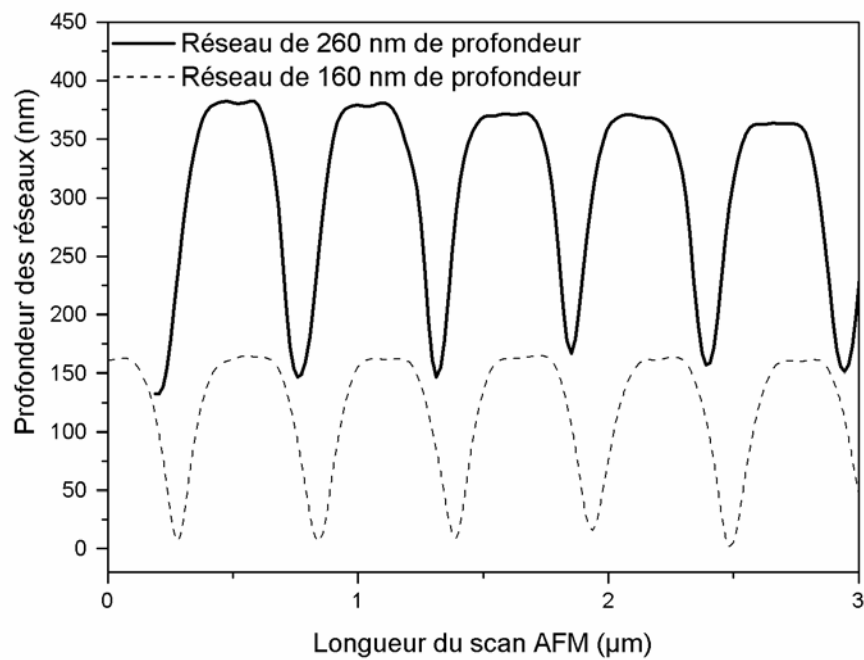


Figure 70. Différence de profil entre les deux réseaux du dispositif « GUIDE » après le dépôt d'or et d'HfO₂

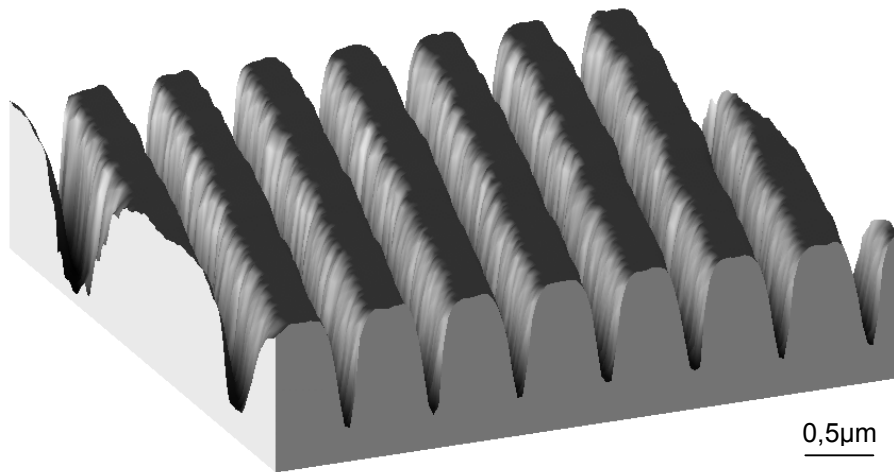


Figure 71. Image en 3D d'un profil après le dépôt d'or et d'HfO₂

2. Mesure de l'efficacité de couplage-découplage du dispositif

2.1. Le montage de caractérisation

L'efficacité globale η du dispositif est définie par le rapport de la puissance découplée hors du guide par le deuxième réseau sur la puissance incidente sur le premier réseau. La figure 72 montre le montage utilisé pour la caractérisation des dispositifs. La source lumineuse est un laser Titane-Saphir réglé à la longueur d'onde de 850 nm et focalisé sur le premier réseau de couplage. La direction de polarisation est perpendiculaire au plan d'incidence (TE) et parallèle aux lignes des réseaux. Le réseau de couplage est placé dans le plan focal d'une lentille escamotable de distance focale 60 mm qui engendre une divergence proche de 1°. L'échantillon est monté verticalement sur une platine de rotation dont la précision angulaire est de $\pm 0,01^\circ$. La puissance découplée par le deuxième réseau est mesurée en fonction de l'angle d'incidence θ_{ia} . La lumière réfléchie sur une lame semi-réfléchissante est enregistrée pour prendre en compte les fluctuations de puissance du laser. Les mesures ont été réalisées dans deux configurations : avec un faisceau incident focalisé et avec un faisceau incident collimaté en enlevant la lentille. Dans tous les cas, le faisceau incident doit être positionné avec précision, aussi prêt que possible du bord du premier réseau pour minimiser le découplage de la lumière par ce même réseau. L'incidence normale peut être déterminée à $\pm 0,02^\circ$ avec un faisceau collimaté et à $\pm 0,8^\circ$ en présence de la lentille.

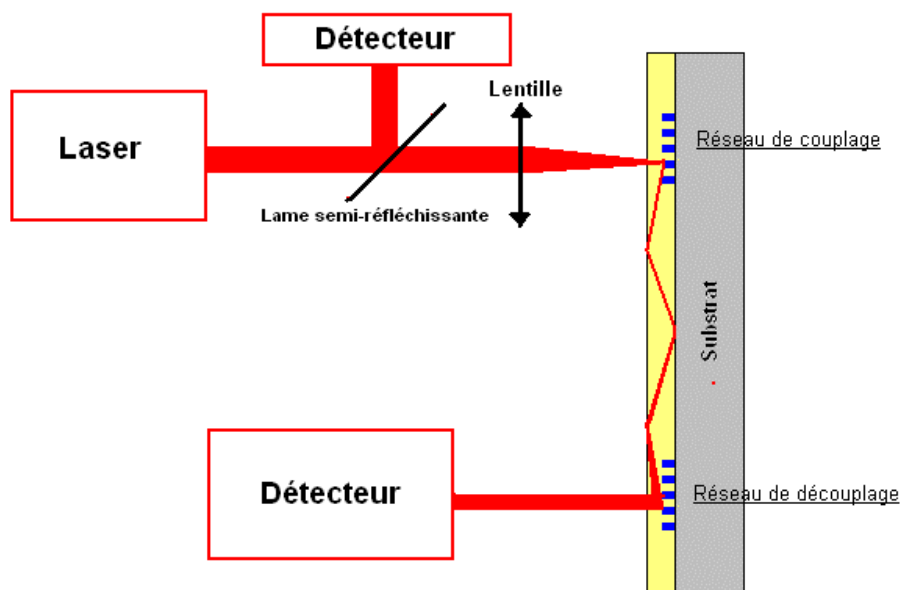


Figure 72. Montage laser pour la caractérisation des dispositifs d'IO réalisés

2.2. La caractérisation du dispositif « TEST » et interprétation

Les variations de l'efficacité globale du dispositif, mesurées avec le faisceau incident focalisé ou collimaté sont présentées dans la figure 73. Un maximum de 61% d'efficacité est obtenu avec le faisceau focalisé pour un angle de $-3,3^\circ$. En d'autres termes, en supposant égal le couplage et le découplage et en négligeant les pertes par propagation on peut dire que l'efficacité d'un des réseaux résonnants est au moins égale à 77%, ce qui correspond à des pertes à l'insertion ou au découplage de 1,1 dB. En réalité il est très probable que l'efficacité de découplage soit supérieure à l'efficacité de couplage en particulier parce que toutes les incidences comprises dans le faisceau focalisé ne peuvent être couplées aussi efficacement les unes que les autres dans les modes du guide. Pour les coefficients de découplage, le faisceau guidé est mis en forme et il n'y a pas de problème de positionnement ce qui lui confère en général la meilleure efficacité. L'efficacité globale mesurée reste supérieure à 50% dans une plage angulaire d'environ $1,5^\circ$ autour de l'angle optimal. En faisceau collimaté, l'efficacité du dispositif atteint seulement un maximum de 31% (à $0,9^\circ$). Les courbes expérimentales obtenues en faisceaux focalisé et collimaté présentent des caractéristiques remarquables qui sont discutées ci-dessous :

- En faisceau collimaté, la puissance mesurée varie avec des oscillations quasi-périodiques de grande amplitude, dont la période augmente quand l'angle d'incidence diminue.

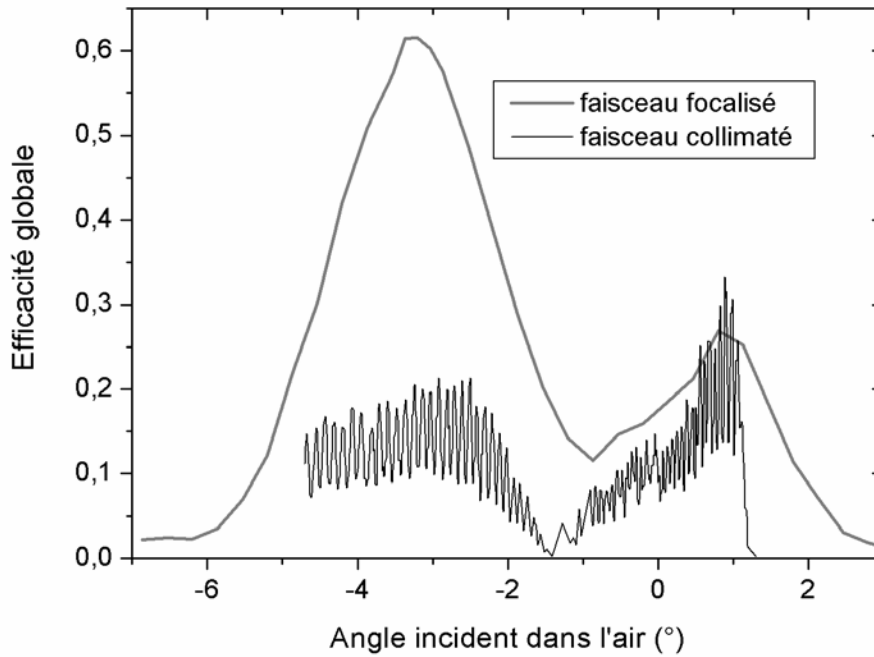


Figure 73. Efficacité totale mesurée avec un faisceau focalisé et un faisceau collimaté à 850 nm sous une polarisation TE en fonction de l'angle d'incidence dans l'air.

Ces oscillations sont attribuées à l'excitation sélective de modes guidés dans le film polymère. Le

calcul de l'indice effectif approché $n_{em} \cong n_w - \frac{1}{8n_w} \left(\frac{(m+1)\lambda}{h_w} \right)^2$ (annexe 5) des modes propagés

dans le guide d'onde montre que l'intervalle angulaire entre deux modes adjacents varie de façon régulière entre $0,003^\circ$ pour les premiers ordres et $0,18^\circ$ pour les ordres les plus élevés. Ce guide supporte environ 68 modes à une longueur d'ondes de 850 nm. Cette augmentation est en accord avec les résultats expérimentaux de la figure 73 qui ont été mesurés avec une précision de $0,01^\circ$. Ainsi, la partie droite du spectre angulaire correspond à un couplage co-directionnel dans le guide (le vecteur K du réseau permet le couplage du faisceau incident dans les modes d'ordres les plus bas). La partie gauche correspond à un couplage contra-directionnel dans les modes d'ordres les plus élevés. Les positions des maxima de cette courbe peuvent être interprétés comme les angles pour lesquels l'axe du faisceau incident gaussien est diffracté dans la direction de propagation d'un mode guidé. En dehors de ces angles, le couplage dans les modes guidés adjacents est moins efficace et la puissance découplée par le dispositif diminue. Les modes étant très proches les uns des autres, et le faisceau incident étant légèrement divergent (environ $0,06^\circ$), une fraction du spectre angulaire peut être toujours partiellement couplée dans un mode. Ceci explique qu'il n'y ait pas d'annulation de la puissance découplée en dehors des angles de couplage correspondant à l'excitation de modes guidés.

- L'efficacité maximale mesurée avec un faisceau collimaté est nettement inférieure à celle mesurée avec un faisceau focalisé. En effet, quand la dimension du faisceau incident sur le réseau est grande (environ 1 mm pour le faisceau collimaté), une partie de l'intensité diffractée dans l'ordre 1 peut être re-diffractée par ce même réseau à l'extérieur du dispositif. Cet effet peut être schématisé par un tracé de rayon des modes propagés dans le guide d'onde. La fraction de la lumière incidente couplée dans le guide peut être estimée en fonction de la position du rayon à partir du bord du réseau. Comme le montre la figure 74, quand la distance L (distance nécessaire pour que le rayon soit diffracté deux fois par le réseau) est plus petite que la largeur du faisceau D , l'efficacité de couplage passe de η_1 à $\eta_1\eta_0$ où η_1 est l'efficacité de diffraction du réseau résonnant dans l'ordre +1 et η_0 est l'efficacité de diffraction dans l'ordre 0. Quand $L < D/2$, la contribution tombe à $\eta_1\eta_0\eta_0$, etc. Si on considère la largeur du faisceau $D=1\text{mm}$ et les paramètres du guide d'onde décrits plus haut, une partie du faisceau incident est diffractée 3 fois par le premier réseau de diffraction. Seuls les modes d'ordre supérieur à 18 subissent une double voir triple diffraction. La prise en compte de ce découplage partiel par le premier réseau sur l'efficacité globale théorique du dispositif permet d'obtenir la figure 75 pour un faisceau collimaté en tenant compte des paramètres de la structure mesurés a posteriori et donnés au paragraphe 5.1.1.

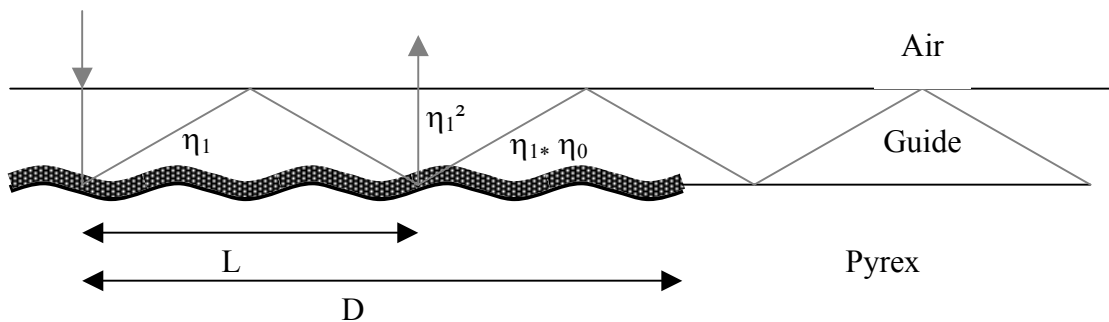


Figure 74. Aperçu d'une double interaction du faisceau diffracté avec le réseau de couplage résonnant

Dans le cas du faisceau focalisé (figure 76), la simulation de l'efficacité globale a été faite en convoluant le carré de l'efficacité de diffraction d'un réseau résonnant (deux réseaux sont nécessaires pour le couplage et le découplage de la lumière) par une porte angulaire de 1° , correspondant à la divergence du faisceau incident dans l'air. On observe une très bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques pour les deux configurations en faisceaux collimaté et focalisé.

Les pertes estimées sur l'intégralité du composant sont relativement faibles : la somme de l'efficacité globale, du coefficient de réflexion sur le réseau de couplage et de la fraction du faisceau

incident qui n'interagit pas avec le réseau s'élève à pratiquement 1 moins l'absorption du métal estimée théoriquement. De plus, les pertes dans le guide sont faibles (données du fabricant et observation de la diffusion du faisceau guidé à la lunette infra-rouge).

Les résultats sont donc encourageants : ils démontrent que les réseaux résonnants peuvent coupler la lumière dans un guide d'onde multimode avec une forte efficacité. De plus, les caractéristiques géométriques de ces réseaux (période et profondeur des sillons) ne sont pas très difficiles à réaliser et la tolérance sur les paramètres de fabrication est relativement importante. Les différences entre les courbes théoriques et expérimentales sont principalement attribuées à une connaissance pas assez précise des caractéristiques optiques et géométriques des matériaux utilisés, lors de la conception du dispositif. Cela laisse donc espérer l'obtention d'une efficacité de couplage expérimentale plus élevée (70 % en faisceau focalisé ou collimaté) et sur une plage angulaire plus grande, ce qui offrirait davantage de souplesse en terme de mise en œuvre.

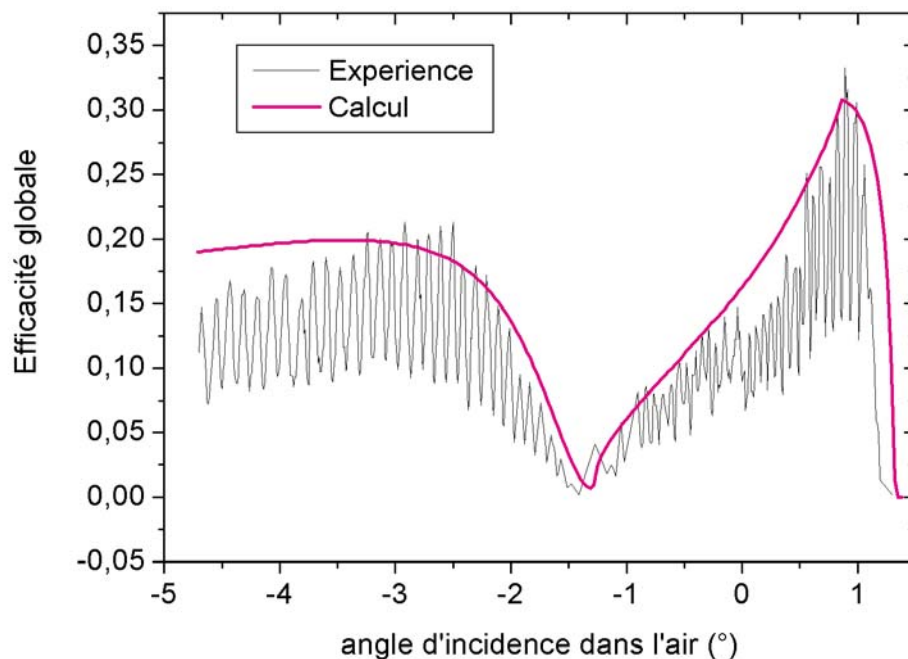


Figure 75. Comparaison des efficacités globales théoriques et expérimentales supposant un faisceau collimaté

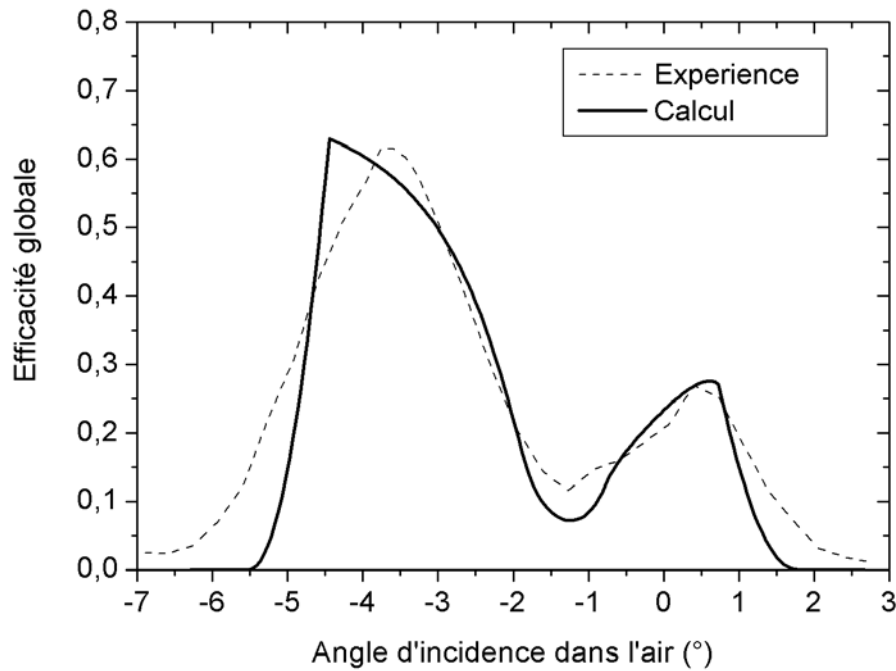


Figure 76. Comparaison des efficacités globales théoriques et expérimentales supposant un faisceau focalisé

2.3. La caractérisation du dispositif « GUIDE» et interprétation

On rappelle que dans ce deuxième dispositif la structure résonnante est identique au cas précédent (avec cependant une dissymétrie dans la profondeur des réseaux de couplage et de découplage qui va entacher défavorablement l'efficacité globale). Le guide d'onde multimode est cette fois fabriqué avec un matériau hybride élaboré au laboratoire. Les résultats expérimentaux sont obtenus avec un faisceau incident focalisé, qui est la configuration la plus favorable. La figure 77 montre un maximum de 21% d'efficacité pour des angles compris entre $-3,16^\circ$ et $-3,51^\circ$ au lieu de 52 % entre $-3,2^\circ$ et $-3,7^\circ$ théorique. L'efficacité théorique a été calculée en prenant en compte la dissymétrie de profondeur des réseaux de couplage et de découplage rapportée au paragraphe 1.2. Les calculs de l'efficacité théorique montre en effet une différence de 25,7% d'efficacité de diffraction entre les deux réseaux (86,1% pour le réseau peu profond et 60,4% pour le plus profond).

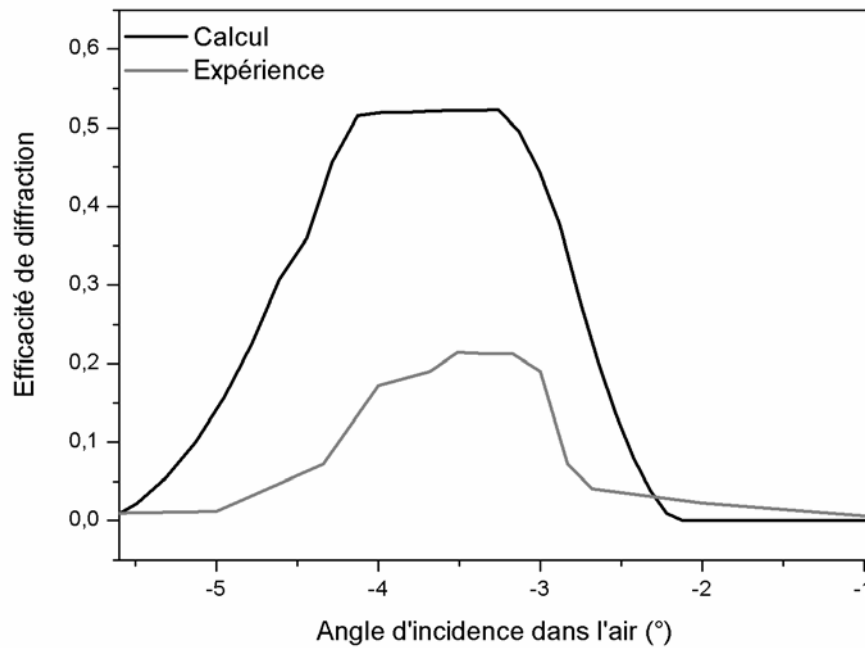


Figure 77. Efficacités de diffraction théorique et expérimentale du dispositif « GUIDE »

La courbe obtenue en faisceau focalisé présente une tolérance angulaire au voisinage du maximum plus importante que pour le dispositif « TEST » : en effet, contrairement au dispositif « TEST », les paramètres de la structure (indice du guide d'onde et période du réseau) sont optimisés pour qu'il n'y ait pas de diffraction dans l'ordre -1 contrairement à ce qui est observé sur la figure 73. La différence entre les valeurs maximales des efficacités expérimentales et théoriques peut être en partie imputée par la qualité de surface de la couche hybride qui comme nous l'avons vu au chapitre 3 présente des irrégularités à grande échelle. La lumière diffusée par la surface du guide d'onde hybride est facilement observable avec la lunette infra-rouge sur les 3 cm séparant les deux réseaux résonnants, mais elle ne permet pas d'avoir d'indications quantitatives sur la qualité de la couche. La différence pourrait également provenir de l'empilement des couches minces (notamment pour le réseau le plus profond) qui n'a pas été vérifié par une image MEB de la tranche comme pour le dispositif « TEST ».

Chapitre 6. Une technique alternative : le dispositif « Hybride »

6.1. La microstructuration de couches minces hybrides	126
6.1.1. L'état de l'art : microstructuration de films minces hybrides	126
6.1.2. La méthode interférométrique	127
6.1.3. L'optimisation des conditions d'insolation interférométrique	131
6.1.4. La caractérisation des réseaux de diffraction	133
6.1.4.1. Le microscope optique	133
6.1.4.2. Le microscope à force atomique	133
6.2. La fabrication du dispositif « Hybride »	135
6.2.1. Le dépôt d'argent	135
6.2.2. Le dépôt de nitrure d'aluminium	136
6.3. Les premiers résultats	140
6.4. Conclusion	142

1. La microstructuration de couches minces hybrides

Ce dernier chapitre présente l'état d'avancement d'un dispositif de couplage-découplage à réseaux résonnants, similaire aux dispositifs présentés dans le chapitre précédent, mais réalisé entièrement au laboratoire. Je décrirai plus particulièrement la fabrication de réseaux de diffraction par insolation interférométrique de couches minces hybrides. Je décrirai brièvement les différentes étapes de fabrication du dispositif complet (métallisation des réseaux, dépôt de couche diélectrique de haut indice et dépôt d'un guide d'onde multimode). Je présenterai enfin les premiers résultats des caractérisations effectuées sur ce démonstrateur ainsi que les efforts qu'il reste à faire pour optimiser son fonctionnement.

1.1. Etat de l'art : microstructuration de films minces hybrides

La micro-structuration de surface par voie optique (insolation UV en général) peut être envisagée sur tous les hybrides organiques-inorganiques contenant des fonctions organiques polymérisables telles que la fonction vinylique [78], époxy [79] ou encore acrylate [80]. Comme nous l'avons décrit dans la première partie de ce manuscrit, ces différentes fonctions en présence d'un photo-amorceur sont susceptibles de créer un réseau organique qui sera imbriqué dans le squelette inorganique (en général silicate) créé au cours de la transformation sol-gel. La polymérisation d'un matériau hybride est un procédé relativement complexe compte tenu des nombreux paramètres impliqués (cf. Partie I). La réaction de photo-polymérisation induit une modification morphologique (déplacement de matière), un fort changement des propriétés optiques (spectre d'absorption, indice de réfraction). Les caractéristiques du film (concentration d'alkoxyde de métal, épaisseur, etc.) et les conditions d'écriture (la longueur d'onde, la puissance et le temps d'insolation, etc.) sont des paramètres très importants pour l'élaboration et la qualité des réseaux fabriqués. L'exposition de films hybrides au rayonnement UV a déjà permis de réaliser avec succès des composants micro-optiques, comme des réseaux de diffraction, des lentilles de Fresnel, des micro-lentilles [81-83] ou des guides d'ondes [84]. Nous listons ci-dessous quelques travaux de recherche récents qui ont porté sur la micro-structuration de films minces hybrides.

Les premières réalisations d'éléments micro-optiques (guides d'ondes et réseaux de diffraction) ont été présentées par le groupe de H. Schmidt à la fin des années 80 [5]. En 1999, Ayas et al. [81] décrivent la fabrication de réseaux de diffraction dans un film mince hybride (organo-silicate et précurseur de zirconium) photosensible élaboré par voie sol-gel par insolation UV (lampe UV à vapeur de mercure avec une densité de puissance de 150 mJ/cm^2) à travers un masque d'amplitude. Les réseaux ont une période de $1 \text{ }\mu\text{m}$ et une profondeur de 200 nm . L'insolation du film est suivie d'une étape de développement dans un solvant. Ce procédé de fabrication est compatible avec les technologies planaires.

En 2000, D. Blanc et S. Pelissier [82] fabriquent des réseaux de période submicrométrique en une seule étape (sans étape de développement). Le procédé consiste en l'exposition d'un film hybride photopolymérisable organo-silicate et précurseur de titane) à travers un masque de phase avec un laser excimer à 193 nm. Un renflement spontané des zones illuminées, dû à la diffusion des monomères des zones non insolées vers les zones insolées a alors été observé. Les réseaux ont une période de 560 nm et une profondeur de 115 nm. La même année, Jiang et al. [83] utilisent un système d'interférence holographique avec un laser He-Cd de longueur d'onde 325nm pour fabriquer des réseaux de diffraction. Cette technique leur permet de réaliser des structures de différentes périodes allant de 1 μm à 4 μm pour des profondeurs de 150 à 250 nm environ. De grands centres de recherche, comme l'Institut Fraunhofer pour les énergies solaires à Fribourg, utilisent l'insolation interférométrique pour inscrire des micro-structures de période inférieure à 500 nm sur différents matériaux dont des hybrides organiques-inorganiques,

Le tableau 14 récapitule les différentes techniques détaillées pour la microstructuration de couches minces hybrides organiques-inorganiques. La fabrication de nos réseaux de diffraction s'inspirera des travaux précédents tout en les adaptant à nos besoins propres (période de 550 nm).

	Ayras et al.	Blanc et al.	Jiang et al.
Techniques	Masque d'amplitude	Masque de phase	Holographie
Longueur d'onde	Lampe Hg : 365 nm	Excimer : 193 nm	He-Cd : 325 nm
Profondeur	200 nm	115 nm	150-250 nm
Période	984 nm	560 nm	1-4 μm

Tableau 14. Récapitulatif de différentes techniques utilisées pour la microstructuration de films hybrides élaborés par voie sol-gel

1.2. La méthode interférométrique

Un certain nombre de techniques d'écriture sont onéreuses (coût des masques) ou pas assez flexibles (période fixe des masques) pour le démonstrateur que nous voulons mettre au point. Nous voulons pouvoir adapter facilement la période des réseaux de diffraction qui sera sub-micrométrique. Dans les chapitres 4 et 5, nous avons décrit la fabrication de deux dispositifs à réseaux et l'intérêt d'avoir une flexibilité sur les paramètres de fabrication des réseaux de manière à les adapter aux caractéristiques du système multicouche (épaisseur des dépôts, indice de réfraction des matériaux utilisés, etc). La technique d'écriture la plus souple est l'interférométrie (ou holographie). Elle consiste à éclairer la résine photosensible avec un champ d'interférences produit par deux ondes planes arrivant sous des angles θ et $-\theta$. La figure 77 décrit la géométrie du système d'interférence. L'amplitude de la première onde est décrite par l'expression:

$$E_o = e_o^{1/2} \exp(-jk(x \sin(\theta) + z \cos(\theta))) \quad (6.1.)$$

où $k=2\pi/\lambda$ et e_o est l'intensité de la première onde

L'amplitude de la deuxième onde est décrite par l'expression :

$$E_r = e_r^{1/2} \exp(-(jk(x \sin(\theta) + z \cos(\theta)))) \quad (6.2.)$$

Le matériau exposé enregistre l'intensité de la superposition des deux ondes. Le profil d'intensité, C, de la somme complexe de 6.1 et 6.2 est :

$$\begin{aligned} C &= e_o + e_r + E_r^* \cdot E_o + E_r \cdot E_o^* \\ &= e_o + e_r + (e_o \cdot e_r)^{1/2} \exp(2jkx \sin(\theta)) + (e_o \cdot e_r)^{1/2} \exp(-2jkx \sin(\theta)) \\ &= e_o + e_r + 2(e_o \cdot e_r)^{1/2} \cos(2jkx \sin(\theta)) \end{aligned} \quad (6.3.)$$

L'équation montre que l'intensité résultante qui éclaire le matériau photosensible varie de façon sinusoïdale suivant x. La période Λ de cette fonction est donnée par :

$$2k\Lambda \sin \theta = 2\pi$$

D'où

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (6.4)$$

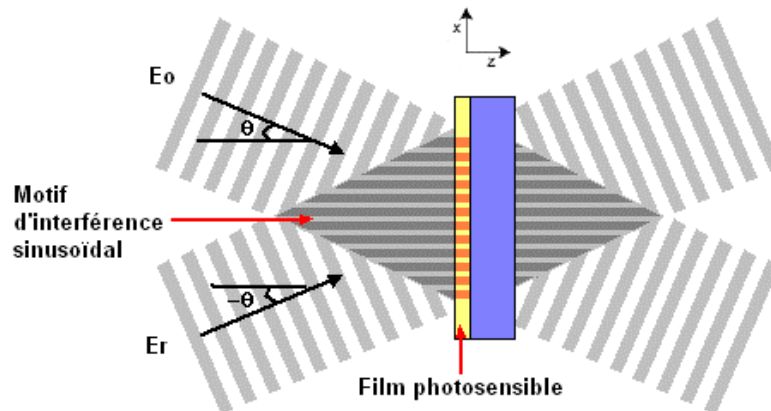
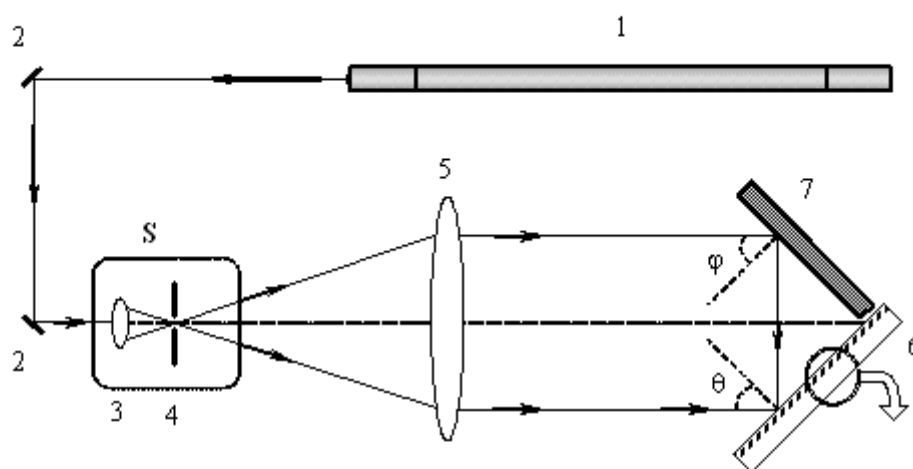


Figure 78. Système d'interférences sur un matériau photosensible

Ainsi, pour une longueur d'onde donnée, il suffira de changer l'angle d'incidence pour faire varier la période. Dans notre cas, un laser Argon doublé de longueur d'onde 244 nm comprise dans la bande d'absorption de notre photo-amorceur (figure 16), et également absorbée par quasiment toutes les composantes chimiques du matériau, est utilisé pour le montage interférométrique. Pour garantir l'homogénéité du faisceau, celui-ci est filtré spatialement grâce à un trou de filtrage de 10 μm placé au foyer d'une lentille de courte focale. Il sera ensuite divisé en deux parties avant d'atteindre l'échantillon : le premier faisceau est directement incident sur le film hybride organo-minéral, le second faisceau vient interférer avec le premier à la surface du film hybride, après réflexion sur un miroir de Lloyd placé perpendiculairement à l'échantillon (figure 79). Le pas du réseau est modulé en changeant l'angle d'incidence du faisceau laser selon la formule 6.4. (définie dans le paragraphe précédent). Dans notre cas, le pas du réseau est de 550 nm ce qui correspond à un angle de $12,81^\circ$. La rotation du miroir est motorisée et contrôlée par un moniteur. Les avantages de ce système sont sa relative simplicité de mise en œuvre et sa stabilité mécanique. En revanche la dimension de la zone d'interférences est relativement réduite (moins de 2 cm^2 dans notre cas).



1. Laser $\text{Ar}^+ \lambda = 0,244 \mu\text{m}$
2. Miroir UV
3. Lentille
4. Trou de filtrage
- S** filtre spatial
5. Lentille de collimation
6. Porte-échantillon
7. Miroir

Figure 79. Schéma du montage holographique utilisé

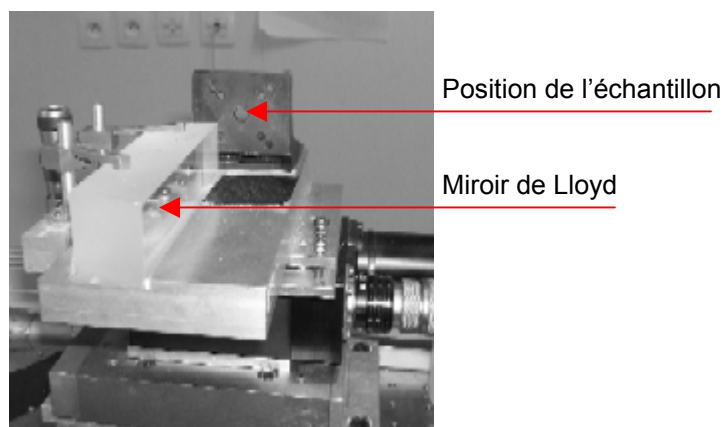
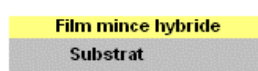


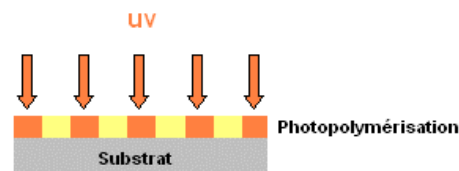
Figure 80. Détail du miroir de Lloyd

Nos réseaux sont réalisés à partir d'une couche mince hybride organo-minérale de composition Si:Ti:MAA de proportion molaire 10 : 1 : 1 et d'épaisseur 160-180 nm (les premiers essais ont été réalisés avec des films de plus grande épaisseur : 350 nm). Compte tenu de la faible concentration en alkoxyde de titane utile, nous avons choisi une composition Si :Ti :MAA plutôt que Si :Ti :MAEA. Cette dernière est exposée au système d'interférences pendant un temps allant de quelques secondes à quelques minutes. Lors de la phase d'exposition, la photo-polymérisation du réseau organique intervient dans les zones insolées. Le film est ensuite plongé dans un solvant (propan-2-ol) pour dissoudre le matériau non insolé : c'est la phase de développement. Les films hybrides utilisés ont donc un comportement analogue à celui des résines négatives (figure 81). On obtient des réseaux photo-inscrits dans le matériau hybride et de profondeur égale à l'épaisseur de la couche initiale. Le matériau insolé est suffisamment dense pour ne pas nécessiter d'étapes de recuit ou d'insolation supplémentaires.

Etape 1 : Dépôt du film hybride



Etape 2 : Insolation périodique sous UV



Etape 3 : Développement



Figure 81. Comportement du matériau hybride photosensible sous insolation UV

1.3. Optimisation des conditions d'insolation interférométrique

Les principaux paramètres sur lesquels nous pouvons agir pour optimiser les conditions d'insolation du matériau sont les suivants : la densité de puissance du faisceau incident, le temps d'insolation, la nature du développeur et le temps de développement.

De nombreuses expériences ont été menées pour mettre au point un protocole et les conditions les meilleures pour fabriquer, de la façon la plus reproductible possible, les réseaux de diffraction. Les temps d'insolation ont varié entre 10 secondes et 1 minute et les densité de puissance entre 3 et 15 mW/cm². Nous citerons simplement quelques difficultés rencontrées lors des premiers tests. Un décollement du matériau sur le bord des réseaux a été observé : ce phénomène a été imputé à un degré de polymérisation insuffisant soit parce que la densité de puissance est trop faible (la densité de puissance est plus faible au bord du faisceau du fait de sa forme gaussienne– figure 82), soit parce que la couche est trop épaisse pour polymériser jusqu'au substrat (figure 83). Un profil « en arche » (le creux du sillon n'atteignant parfois pas le substrat) a été observé au centre du réseau (zone avec la plus forte densité de puissance) en cas de surexposition du matériau (figure 84).

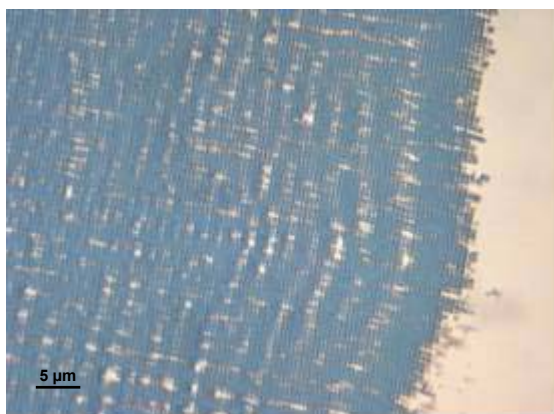


Figure 82. Photographie des imperfections aux bords des réseaux – grossissement x 150

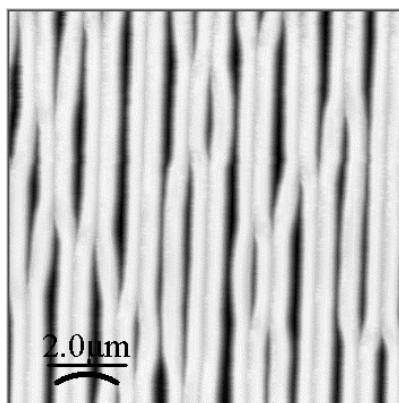


Figure 83. Image d'un réseau réalisé à partir d'un film d'épaisseur de 350 nm dont les lignes ont glissé lors de l'étape de développement

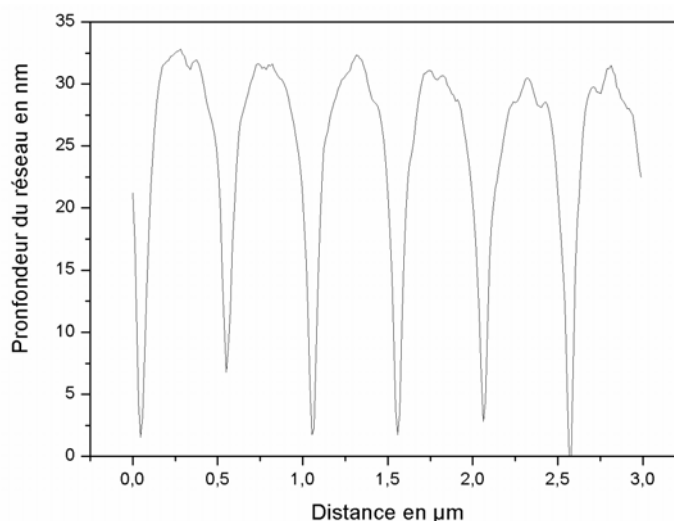


Figure 84. Profil AFM d'un réseau qui n'atteint pas le substrat réalisé à partir d'un film de 350 nm

Nous avons vérifié que la phase de développement n'était pas très critique dans notre cas : trois révélateurs différents (éthanol, acétone et isopropanol) ont été utilisés ainsi que des temps de développement différents.

Ces études préalables nous ont permis d'établir un compromis entre la densité de puissance et le temps d'insolation pour obtenir des réseaux de diffraction homogènes et développés jusqu'au substrat. Nous avons privilégié un faisceau de faible densité de puissance. Pour s'affranchir des problèmes liés à la non uniformité du faisceau, nous avons fortement élargi la taille du faisceau incident sur l'échantillon et nous avons sélectionné, à l'aide d'un masque présentant une ouverture rectangulaire, une petite zone (3x5 mm²) au centre de la zone illuminée pour former les réseaux. Le tableau ci-dessous énumère les paramètres d'insolation et leurs valeurs optimales pour la fabrication de réseaux de diffraction de profil régulier et homogène : On notera que les temps d'insolation et les densités de puissance restent faibles.

Paramètres	Valeurs
Densité de puissance mesurée à 22 cm de l'échantillon	3 mW/cm ²
Durée de l'insolation	25 s
Temps de développement	1 minute
Solvant	Isopropanol
Epaisseur de la couche	160 – 170 nm

Tableau 15. Valeurs optimales des paramètres de fabrication de réseaux de diffraction de 550 nm de période par interférométrie

1.4. La caractérisation des réseaux de diffraction

1.4.1. Le microscope optique

Les réseaux sont d'abord observés au microscope optique afin de vérifier leur homogénéité et la qualité des bords. La figure montre une photographie prise au microscope optique avec un objectif x 150 de la structure d'un réseau homogène de 550 nm de période. On aperçoit cependant des vagues dans la direction perpendiculaire aux sillons qui sont attribuées aux rugosités de surface du film lors du dépôt. Pour la réalisation de deux réseaux symétriques et de même dimension, nous utilisons un cache souple ne laissant pas passer les rayons UV avec deux ouvertures (correspondant à l'emplacement des deux réseaux)

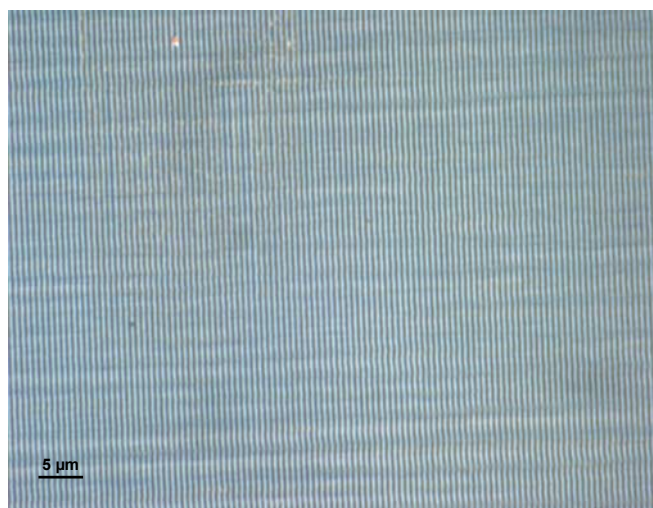


Figure 85. Photographie d'un réseau prise au microscope optique avec un objectif x150

1.4.2. Le microscope à force atomique

Le profil des réseaux est ensuite mesuré par microscopie à force atomique « Park Scientific Instrument M5 ». Ces mesures nous renseignent sur leur forme, leur profondeur et leur période bien que cette dernière soit plus précisément identifiable par un montage Littrow. Pour cela nous employons le mode « tapping » ou contact intermittent. Les pointes utilisées sont des « D-Lever » commercialisées par Veeco qui présentent un grand rapport d'aspect (pointes fines) et un faible rayon de courbure en extrémité. Malgré ces caractéristiques intéressantes, les dimensions finies de la pointe engendrent toujours une déformation du profil du réseau mesuré. On tend ainsi, par rapport au profil réel, à surestimer l'inclinaison des flancs des lignes et à minimiser la largeur des sillons.

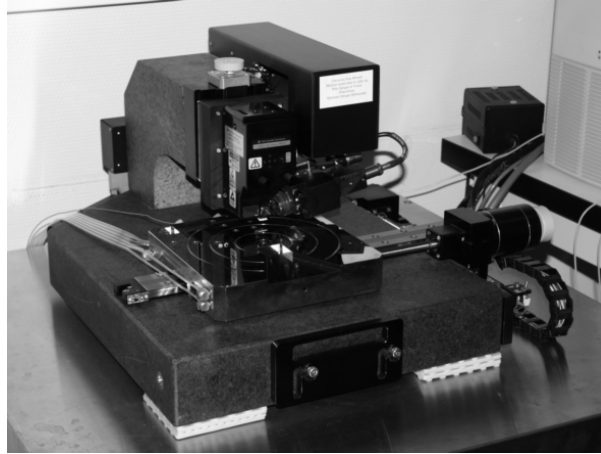


Figure 86. AFM du LHC

La figure 87 montre quelques profils de réseaux obtenus à partir de la microstructuration d'une couche mince hybride de 160-170 nm, par interférométrie, avec les paramètres optimaux d'insolation. Les réseaux ont été caractérisés dans différentes zones sur des surfaces de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ pour estimer leur homogénéité. Les fluctuations de profils peuvent être attribuées aux fluctuations de densité de puissance ou aux incertitudes sur les épaisseurs des couches minces.

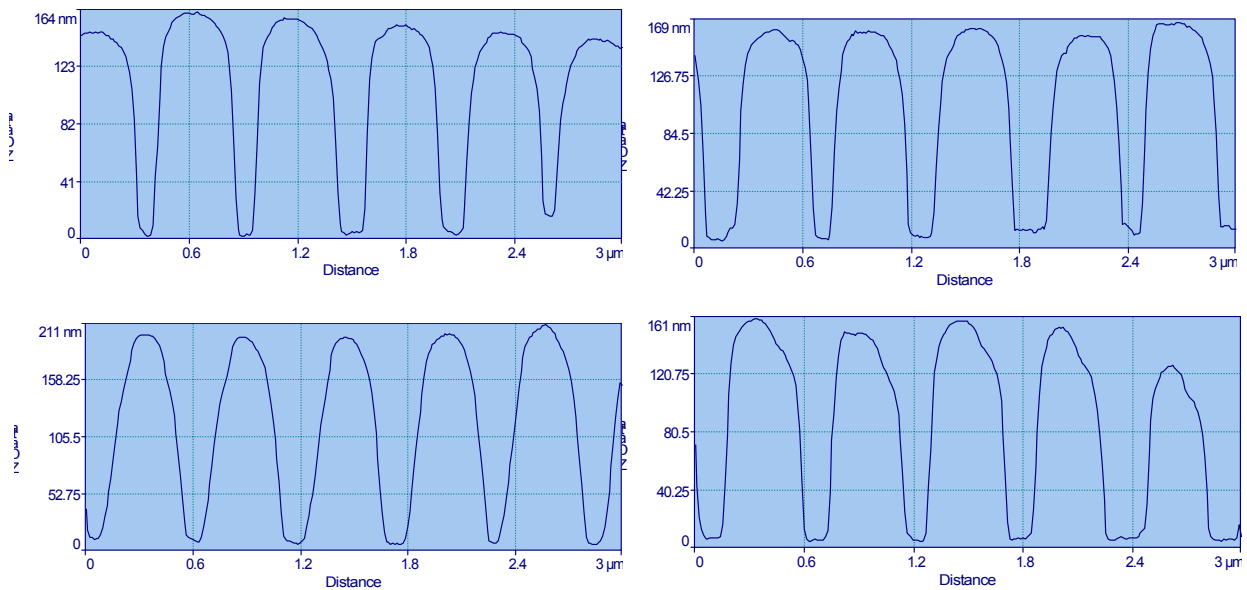


Figure 87. Profil de réseaux réalisés par interférométrie et scannés par AFM

Les différents profils sont intermédiaires entre un sinus et un créneau. Ce résultat n'est pas très étonnant : en effet sous l'effet de la lumière les groupements méthacrylate polymérisent. Cette consommation de « monomères » (MAPTMS) dans les zones illuminées entraîne une diffusion de

monomères des zones sombres vers les zones illuminées. Il en résulte un gonflement des zones insolées qui complique le contrôle du profil et du rapport ligne-espace des réseaux.

2. La fabrication du dispositif « Hybride »

A partir des réseaux photo-inscrits dans un matériau hybride Si :Ti (en rapport molaire 10 :1), comme décrit dans le paragraphe précédent, les structures résonnantes sont fabriquées avec une couche réfléchissante en argent, une couche diélectrique de haut indice en nitrure d'aluminium et une couche épaisse de matériau hybride Si :Zr (en rapport 10 :4).

2.1. Le dépôt d'argent

Le dépôt d'argent est réalisé par évaporation sous vide. Il faut disposer d'une couche d'argent suffisamment épaisse pour réfléchir complètement la lumière. Il faudra également vérifier que cette couche adhère sur les réseaux de diffraction hybrides et qu'elle réplique bien le profil de ces réseaux. La méthode permet de déposer de fines épaisseurs d'une grande pureté grâce à un vide se situant entre 10^{-6} et 10^{-7} mbar.

Afin de vérifier la qualité des dépôts selon les réglages sélectionnés, on procède à une étude de la rugosité de surface de plusieurs dépôts faits à partir de différentes vitesses de dépôt. Les vitesses de dépôts étudiées sont : 35, 92, 160 et 250 Å/s

Vitesse de dépôt	35 Å/s	92 Å/s	160 Å/s	250 Å/s
Rugosité Ra sur 2000 µm	37 +/- 5 Å	50 +/- 8 Å	47 +/- 7 Å	81 +/- 9 Å
Epaisseur attendue	100 nm	100 nm	100 nm	100 nm
Epaisseur annoncée	103 nm	107 nm	116nm	130 nm

Tableau 16. Analyse de la rugosité moyenne de l'argent en fonction de la vitesse de dépôt

Le tableau 16 montre les valeurs des rugosités d'un dépôt d'argent réalisé sur une lame de verre en fonction de la vitesse de dépôt. L'épaisseur et la rugosité des couches sont mesurées avec un profilomètre DEKTAK Veeco. L'erreur relative faite sur l'épaisseur est très importante pour les grandes vitesses de dépôt (30% pour une vitesse de 250 Å/s). On remarque que la rugosité a tendance à augmenter lorsque la vitesse de dépôt augmente. En contrepartie, avec une forte vitesse

de dépôt la couche d'argent adhère mieux au substrat. Par la suite les dépôts d'argent seront faits à une vitesse d'environ 100 Å/s qui permet une bonne adhérence au substrat et une rugosité moyenne. Enfin, une étude de la rugosité moyenne (R_a) des films a été réalisée par AFM. Si on considère une surface de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ on obtient une rugosité moyenne d'environ 10 nm (tableau 18).

Afin de vérifier que le dépôt d'une couche d'argent de 100 nm n'altère pas le profil du réseau, nous avons étudié ce dernier par AFM (figure 88).

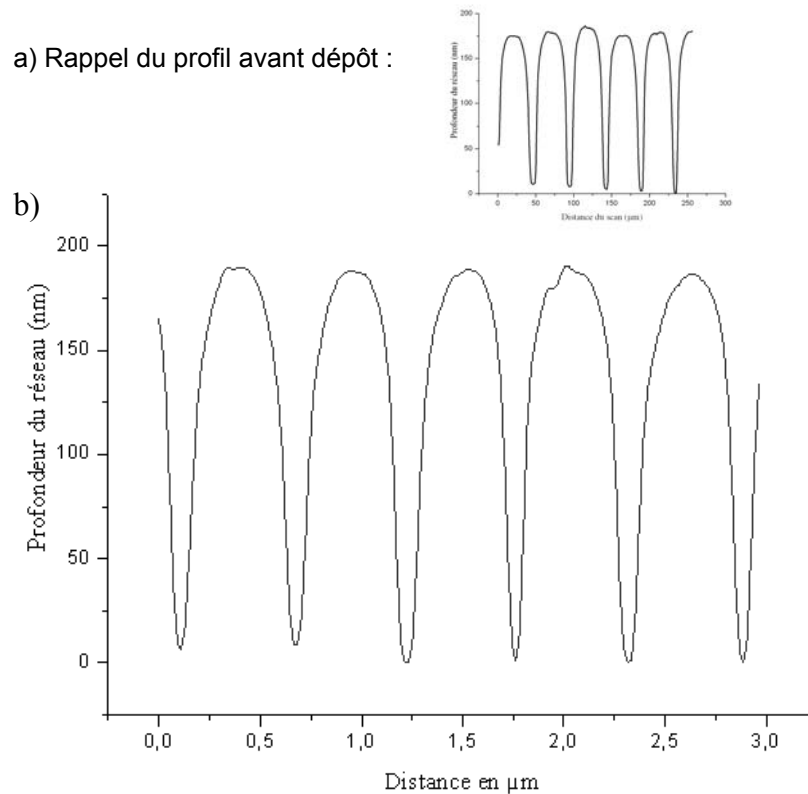


Figure 88. a) rappel du profil avant le dépôt b) Profil 2D d'un réseau après le dépôt d'argent

Le dépôt d'une couche d'argent n'a pas changé la profondeur du réseau en revanche, on note une augmentation du rapport ligne-espace car l'argent vient se placer entre les lignes du réseau et un lissage du profil initial.

2.2. Le dépôt de nitrure d'aluminium

Le nitrure d'aluminium AlN est un diélectrique de haut indice de réfraction (proche de 2 dans le visible), très transparent dans le visible et le proche infra-rouge. De plus l' AlN est piézoélectrique : il est donc potentiellement intéressant pour la fabrication de réseaux « actifs » qui pourraient être commandés électriquement. Néanmoins, sa structure en colonnes entraîne de la diffusion qui interdit

son utilisation comme guide d'ondes si de grandes longueurs de propagation sont nécessaires (ce qui n'est pas le cas dans le réseau résonnant). Enfin, ce matériau étant fabriqué au Laboratoire Hubert Curien, il nous a semblé intéressant d'évaluer son potentiel pour notre application. Le dépôt de nitrure d'aluminium se fait par pulvérisation cathodique (figure 89).

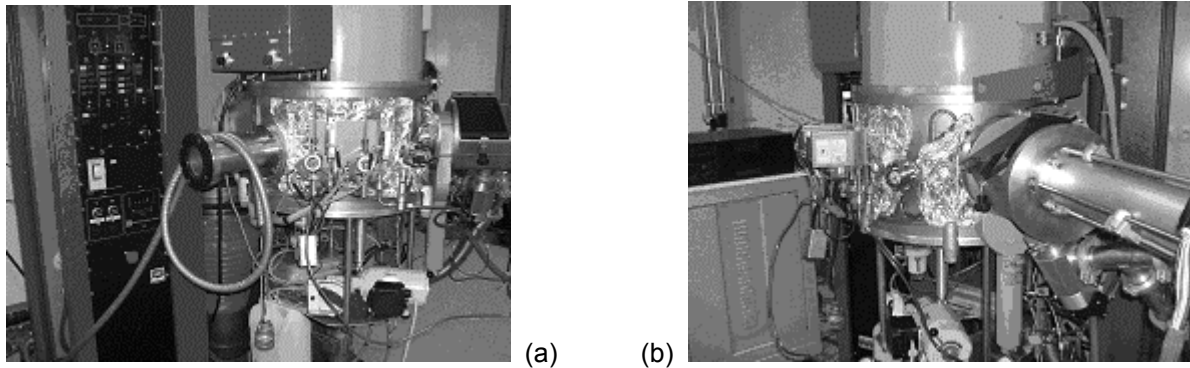


Figure 89. Pulvérisation cathodique au laboratoire (a) vue générale de la machine de dépôt (b) Chambre d'insertion de l'échantillon

Nous avons tout d'abord réalisé des couches minces d'AIN d'environ 150 nm d'épaisseur, sur substrats de verre BK7 pour connaître l'indice de la couche. La mesure a été faite par ellipsométrie comme il a été expliqué dans la partie I. On prendra en compte la rugosité de surface de l'AIN selon la représentation ci-dessous (figure 90) :

7,4 nm	Rugosité – AIN (50%) et vide (50%)
140 nm	AIN
	BK7

Figure 90. Schématisation de la structure étudiée à l'ellipsomètre

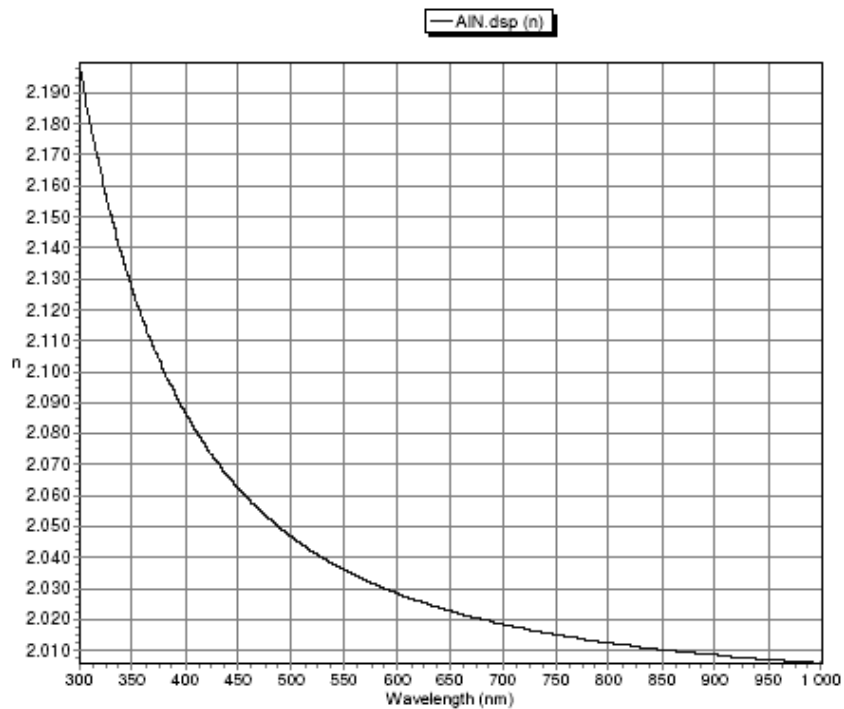


Figure 91. Evolution de l'indice de réfraction de l'AIN en fonction de la longueur d'ondes

La figure 91 montre l'évolution de l'indice de réfraction de l'AIN déposé au LHC sur une épaisseur de 147 nm (figure 90). Cette étude nous a permis de vérifier l'épaisseur déposée et son indice de réfraction de 2,01 à la longueur d'onde 850 nm. Il nous permettra, par la suite, de limiter les erreurs sur la modélisation de l'empilement des couches.

Nous avons ensuite vérifié que le matériau hybride pouvait être porté à la température nécessaire au dépôt de la couche d'AIN (4,16 minutes à 100°C) sans modification apparente. Nous avons poursuivi l'étude en plaçant une couche hybride de 250 nm dans la machine de pulvérisation dans les conditions suivantes : la montée en température s'est faite par pas de 100°C/heure, puis stabilisation à 400°C pendant 4h. Le tableau 17 montre la différence entre les différents paramètres caractéristiques (aspect, épaisseur, indice de réfraction, rugosité) entre un film polymérisé par voie UV et un film exposé à 400°C pendant 4 heures (l'indice de réfraction et l'épaisseur ont été mesurés par ellipsométrie et la rugosité a été mesurée avec un profilomètre mécanique sur une distance de 2000 μm).

	Densification standard par voie UV	Densification dans une chambre sous vide à 400°C pendant 5h
Observation visuelle	Homogène, Transparent, sans fissures	Homogène, Jaunissement, sans fissures
Indice de réfraction	1,505	1,55
Epaisseur	250 nm	140 nm
Rugosité	71 nm	61,5 nm

Tableau 17. Différences significatives entre deux films hybrides densifiés soit sous UV soit par une exposition sous vide à 400°C

Contrairement aux résines photo-sensibles couramment utilisées, les couches hybrides très minces restent très homogènes sous forte température et ne présentent pas de fissures. Par ailleurs, la décomposition de la phase organique à 400°C entraîne le jaunissement de la couche qui affecte ses paramètres optiques (baisse de la transmission sur la gamme de longueur d'ondes 400-2000 nm). La forte diminution d'épaisseur (près de 50%) et la forte augmentation d'indice (de 1,505 à 1,55) s'explique par la densification complète du matériau qui s'opère à cette température : une détérioration de la phase organique du matériau hybride et une évaporation du solvant présent. L'indice de réfraction augmente fortement accompagné d'une amélioration de la polymérisation : La rugosité reste inchangée pourtant l'exposition sous vide permet la disparition de toutes traces d'impuretés et de solvant. Ces résultats sont en accord avec le travail réalisé par W. Que et X.Hu [34] que nous avons détaillé dans l'état de l'art sur l'augmentation d'indice de films hybrides (partie I). Cependant, il faut noter que ces conditions sont extrêmes et que l'échantillon ne subira pas une exposition aussi longue sous des températures aussi élevées. En conclusion, les films minces hybrides de l'ordre de la centaine de nanomètres ont une bonne tenue en température et les réseaux de diffraction ne devraient pas être affectés lors du dépôt d'AIN (4,16 minutes à 100°C) comme l'ont montré des études antérieures.

Après ces tests préliminaires, un dépôt d'AIN (environ 150 nm) est fait sur un réseau hybride. La figure 92 montre le profil obtenu par AFM en 2D.

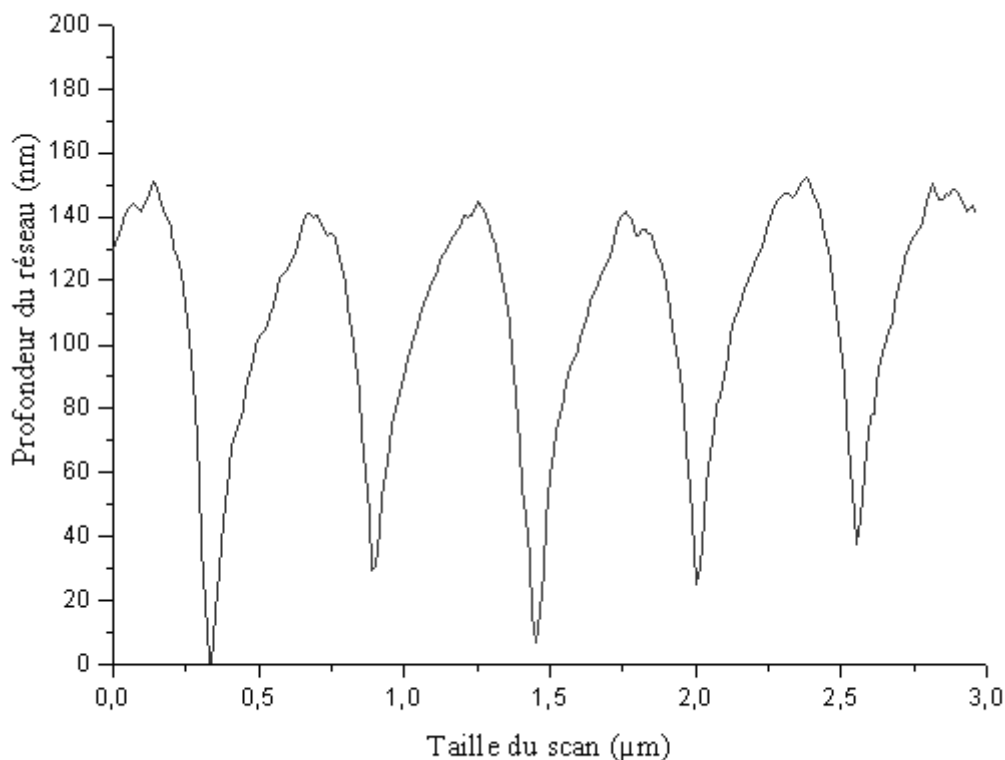


Figure 92. Profil 2D d'un réseau après le dépôt d'argent et d'AlN

Le dépôt de la couche d'AlN a largement changé la profondeur du réseau qui varie entre 95 et 135 nm, augmenté le rapport ligne-espace et modifié le profil du réseau en introduisant de fortes irrégularités de surface.

Le guide hybride synthétisé au laboratoire utilisé pour le dispositif « guide » est ensuite déposé sur tout le substrat comme pour les dispositifs précédents.

3. Les premiers résultats

La figure 93 est une photographie du dispositif permettant de mettre en évidence les deux réseaux dont la surface mesure $5 \times 3 \text{ mm}^2$ séparés de 3,2 cm bord à bord. La période du réseau de 550 nm et la profondeur ($169 \pm 15 \text{ nm}$) ont été vérifiées par AFM. Une couche d'argent ($100 \pm 7 \text{ nm}$) a été évaporée et une couche d'AlN ($147 \pm 15 \text{ nm}$) a été pulvérisée sur les deux réseaux à travers un cache en aluminium. L'ensemble de la lame de verre est recouverte d'un guide d'onde multimodes élaboré par voie sol-gel d'indice de réfraction 1,529 à 850 nm et d'épaisseur 40 μm pour conduire la lumière d'un réseau à l'autre (figure 94).



Figure 93. Photographie du dispositif « Hybride »

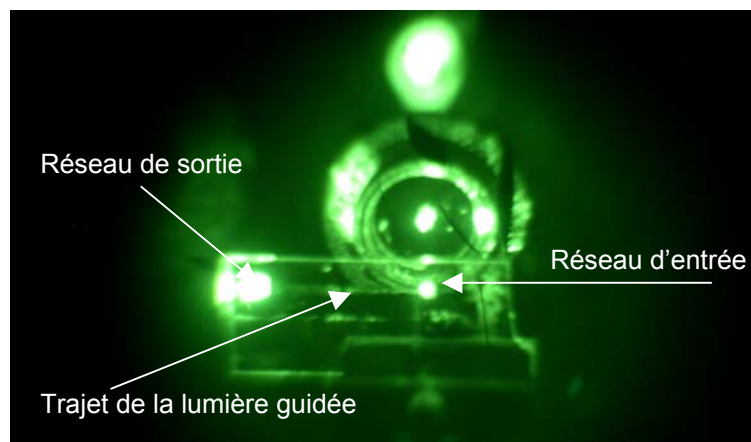


Figure 94. Photographie du chemin parcouru par la lumière

L'efficacité globale de ce dispositif mesurée dans les conditions décrites au chapitre précédent sont extrêmement faibles (de l'ordre de 6%).

4. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que nous pouvions fabriquer de façon raisonnablement reproductible, des réseaux de diffraction de période 550 nm et de profondeur voisine de 160 nm par insolation interférométrique de couches minces hybrides. Les conditions expérimentales sont assez intéressantes puisque la densité de puissance est de l'ordre de 3 mW/cm² et la durée d'insolation est inférieure à 30 secondes. Nous avons montré qu'il était possible de déposer sur ces réseaux hybrides une couche d'argent et un film de nitrure d'aluminium pour construire une structure résonnante. Il faut noter que ces dépôts qui nécessitent une élévation de température non négligeable, seraient difficilement compatibles avec les résines photo-sensibles habituelles. Tenant compte des spécifications pour les interconnexions optiques sur courtes distances, nous avons développé un guide d'onde épais fortement multimode à partir d'un matériau hybride organique-inorganique. Il reste aujourd'hui à évaluer plus précisément les capacités de ces guides d'ondes : améliorer le procédé de fabrication pour limiter la rugosité de surface, caractériser le degré de polymérisation en volume et bien sûr évaluer les pertes par propagation. L'efficacité modeste mesurée sur ce dispositif est sûrement due à un ensemble de facteurs : rugosité de surface du guide multimode, rugosité du nitrure d'aluminium et mauvaise réplique du profil lors du dépôt de cette couche, mauvaise qualité des bords des réseaux hybrides...

Conclusion générale de la partie II

Le dispositif développé durant cette thèse devait suivre un cahier des charges précis. Trois structures ont été réalisées et je propose d'évaluer en conclusion leur adéquation avec le cahier des charges (tableau 8 p. 91) dans le tableau 18 ci-dessous :

	Dispositif « Hybride »	Dispositif « GUIDE »	Dispositif « TEST »
Compatibilité	Tous ces dispositifs sont basés sur le même principe et sont tout à fait compatibles avec les technologies planaires		
Substrat	Les réseaux élaborés à partir d'un matériau hybride sont compatibles avec de nombreux substrats dont l'EPOXY	Les réseaux sont gravés ce qui limite les possibilités de substrats.	
Matériau	Le guide d'onde atteint 40 μm et est élaboré par voie sol-gel. Le réseau a été microstructuré à partir d'un un film hybride.	Le guide d'onde atteint 40 μm et est élaboré par voie sol-gel	Le guide d'onde disponible commercialement permet le dépôt d'une couche de 50 μm homogène
Efficacité de diffraction pour un réseau	6%	20,5%	61%
Longueur d'ondes	Le dispositif est compatible à une longueur d'ondes de 850 nm et il est possible d'optimiser et d'adapter les différentes étapes de fabrication en fonction pour d'autres longueurs d'ondes		

Tableau 20. Evaluation du cahier des charges

Le dispositif « TEST » est celui qui à ce jour satisfait au mieux le cahier des charges (efficacité de diffraction proche de la théorie). Ceci s'explique par la maturité des techniques et des matériaux utilisés. Le dispositif « Hybride », réalisé entièrement au laboratoire, est celui qui demande des efforts

de développement (matériaux, technologies). Il est cependant à noter que le travail réalisé a permis de mettre en évidence les étapes les plus critiques de la fabrication. Un dispositif « GUIDE » a été réalisé dont le but était d'évaluer les performances du guide d'onde hybride synthétisé. Celles-ci sont inférieures à celle du guide commercial mais restent néanmoins encourageantes.

Rappelons que ces dispositifs ont été réalisés dans le cadre du réseau d'excellence NEMO : d'autres laboratoires européens ont développé des systèmes d'interconnexion différents dont les performances sont regroupées dans le tableau 19 :

Dispositif d'interconnexion optique	Pertes (dB) = $-10 \cdot \log(\text{Efficacité})$
Micro-miroir ablaté	3,6 dB
Coupleur enfichable hors plan	2,52 dB
Micro-miroir en verre	5,1 dB
Dispositif « TEST »	2,15 dB
Dispositif "GUIDE"	4,43 dB pour des réseaux de même profondeur
Dispositif « Hybride »	12,2 dB

Tableau 19. Récapitulatif des efficacités de diffraction des dispositifs globaux fabriqués au sein du réseau d'excellence NEMO

Références de la partie II

- [59] **I. A. Avrutsky, A. S. Svakhin, and V. A. Sychugov, O. Parriaux**, "*High-efficiency single-order waveguide grating coupler*", Opt. Lett. 24, 1446-1448, 1990
- [60] **O. Parriaux , V. A. Sychugov, A. V. Tishchenko**, "*Coupling gratings as waveguide functional elements*", Pure Appl. Opt. 5, 453–469, 1996
- [61] **N. Hendrickx, J. Van Erps, G. Van Steenberge, H. Thienpont and P. Van Deale**, IEEE Photonics Technology Letters, Vol 19, N° 11, June 1, 2007
- [62] **N. Hendrickx, J. Van Erps, T. Alajoki, H. Thienpont, P. Van Daele, N. Destouches, D. Blanc, J. Franc, O. Parriaux**, « Toward Low cost coupling structures for short distance optical interconnections », EMPC, Oulu, Finland, 2007
- [63] **M. Karppinen et al.**, "Parallel Optical Interconnect between Ceramic BGA Packages on FR4 board using Embedded Waveguides and Passive Optical Alignments" Proc. of 56st Electronic Components & Technology Conf. (ECTC), 799-805, 2006
- [64] **P. Cheben, S. Janz, D.X. Xu, B. Lamontagne, A. Delâge and S. Tanev**, Frontier in lanar lightwave circuit technology, pp. 235-243, 2006
- [65] **Ricardo A. Villalaz**, school of electrical and computer engineering Georgia institute of technology july 2004
- [66] **Peter Van Daele**, "*Optical interconnections for short distances*", Proceedings of the Symposium on Photonics Technologies for 7 th Framework Program Wroclaw p270, 12-14 October 2006
- [67] **A. Bernard and H.R. Bosshard**, "Real time monitoring of antigen-antibody recognition on a metal oxide surface by an optical grating coupler sensor", Eur. J. Biochem, 230, pp. 416-423, 1995
- [68] **N. Tohge, G. Zhao and F. Chiba**, Thin Solid Films, vol 351, 85-90, 1999
- [69] **R. Moshrezadeh, X. Mai, C Seaton and G. Stegeman**, Applied Optics, vol.26, 2501, 1987
- [70] **Salik M.**, Thèse : « Coupleurs à réseau pour les interconnexions optiques entre circuits intégrés », Université Paris XI, Orsay, 2000
- [71] **P. Chavel**, rapport interne, résumé des travaux université de paris sud <http://www.iota.u-psud.fr/~chavel/diffrac/rbb.pdf>
- [72] **R. Waldhausl et als**, Applied optics, vol 36, 9383-9390, 1997
- [73] **M. Abdou Ahmed**, Thèse, Laboratoire Traitement du Signal et Instrumentation, Saint-Etienne, 2003
- [74] **O. Parriaux, A. Tischenko**, 72^{ème} congrès de l'ACFAS colloque n° 200 : Optique Guidée et Photonique VIII, 12-14 Mai 2004, Montréal, Canada
- [75] **A. V. Tischchenko, V. A. Sychugov**, « *High grating efficiency by energy accumulation in a leaky mode* » Optical & Quantum Electron. 32 1027-1031, 2000
- [76] **N. Lyndin**, Code Gratings, Method Chandezon

- [77] **R. Fletcher, M.J.D. Powell** - Computer Journal, 1963
- [78] **H. Hoffmann, S. Amberg-Schwab**, MRS Proc. 519 (1998) 309
- [79] **R. Kasermann, S. Bruck, H. Schmidt**, SPIE 2288 (1994) 321
- [80] **O. Soppera, C. Croutxé-Barghorn, D J Lougnot**, New J. Chem. 25 (2001) 1006
- [81] **P. Ayras, J. T. Rantala, S. Honkanen, S. B. Mendes, N. Peygham-barian**, Opt. Commun. 162 (1999) 215
- [82] **S. Pellisier, D. Blanc, M. P. Andrews, S. I. Najafi, A. V. Tischchenko, O. Parriaux** Appl. Opt. 38 (1999) 6744
- [83] **H. J. Jiang, X. C. Yuan , Y. Zhou, Y. C. Chan, Y. L. Lam**, Opt Commun. 185 (2000) 19
- [84] **T. Touam, G. Milova, Z. Sadikki, M. A. Farad M. P. Andrews, J. Chrostowski, S. I. Najafi**, Thin Solid Films 307 (1997) 203

Conclusion Générale

L'objectif de ce travail, motivé par l'obtention d'un dispositif de couplage-découplage par réseaux pour les interconnexions optiques sur courtes distances, était d'étudier le potentiel des matériaux hybrides organo-minéraux pour leur intégration dans les systèmes optiques. Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un réseau d'excellence européen (« Network of Excellence on Micro-Optics ») qui a permis d'établir des comparaisons entre plusieurs dispositifs construits sur le même principe mais utilisant différents types de matériaux.

Dans un premier temps, le potentiel des matériaux hybrides pour la réalisation d'éléments micro-optiques a été étudié. Ces hybrides photo-polymérisables sont synthétisés à partir d'un alkoxyde de silicium modifié par un groupement méthacrylate photo-polymérisable et d'un second alkoxyde métallique (à base de Ti ou Zr) qui permet d'ajuster les propriétés chimiques, optiques et mécaniques des matériaux. Deux des activités importantes de cette thèse ont été de modifier chimiquement et de microstructurer les matériaux organo-minéraux utilisés au laboratoire. L'objectif était de disposer d'un matériau d'indice de réfraction variable, de fabriquer des films d'épaisseur proche de 50 μm pour être utilisés comme guides d'ondes multimodes, et de photo-inscrire des réseaux de période submicrométrique. Nous rappelons brièvement les résultats obtenus :

- Des modifications chimiques du matériau ont permis d'atteindre une variation d'indice de réfraction allant de 1,5 à 1,6 dans le visible, tout en préservant les qualités optiques des films minces : transparence, photo-sensibilité, etc... Pour cela, la concentration en alkoxyde métallique (isopropoxyde de titane) dans le sol a été ajustée. La stabilisation efficace de l'isopropoxyde de titane, qui est très réactif en présence d'eau, par une β -dicétone a permis d'introduire des rapports molaires Si:Ti allant jusqu'à 10:12.

- Des films épais ont permis de fabriquer des guides d'ondes multimodes. La viscosité des sols a été augmentée de façon contrôlée à une température proche de l'ambiante et un protocole de densification par voie thermique a été mis en place. Nous avons fabriqué par enduction centrifuge des films d'environ 40 μm d'épaisseur et d'indice de réfraction estimé à 1,529 à 850 nm. Cependant les conditions de fabrication demandent encore à être stabilisées : l'état de surface des films présentent parfois des ondulations importantes et les couches peuvent se fissurer lors du recuit si leur épaisseur

dépasse 50 μm . De plus une caractérisation plus complète serait nécessaire pour contrôler en particulier l'homogénéité de densification dans l'épaisseur de la couche.

- Un troisième objectif concernant les films hybrides était de pouvoir les micro-structurer facilement avec des périodes submicrométriques. Nous avons choisi une technique flexible, l'insolation interférométrique (ou holographique), pour la fabrication de nos réseaux. Le matériau hybride se comporte comme une résine négative : le matériau est densifié sous l'action d'un rayonnement UV de faible densité de puissance (quelques mW/cm^2) et les zones non insolées sont rincées par un développeur. La fabrication ne nécessite pas d'étape de gravure et le procédé ne demande que quelques minutes. Nous avons pu fabriquer, de façon assez reproductible, des réseaux homogènes de période 550 nm avec une profondeur de sillons de l'ordre de 160 nm.

Dans un deuxième temps, un dispositif innovant a été conçu et réalisé. Ce dispositif de couplage-découplage par réseaux résonnants comprend deux réseaux métallisés surmontés d'une couche diélectrique de haut indice qui permettent de coupler et découpler la lumière qui se propage dans un guide très fortement multimode. L'étape de conception du coupleur a permis de conclure qu'une efficacité globale d'environ 70% (couplage-propagation dans le guide d'onde multimode-découplage) (90% c'est pour la diffraction par un réseau uniquement, avec 2 réseaux on tombe à ~80% et si on enlève ~5% pour la réflexion à l'entrée et la même chose pour la réflexion à la sortie on tombe grosso modo à 70%) pouvait être espérée avec des caractéristiques de fabrication relativement faciles à réaliser (période des réseaux 550 nm et profondeur des sillons environ 160 nm). Un premier dispositif utilisant des matériaux commerciaux (Or, HfO_2 , guide polymère), fabriqué en étroite collaboration avec l'université de Gand en Belgique, a permis de valider l'étape de modélisation. Des réseaux de profondeur homogène et de profils très réguliers ont été réalisés par insolation interférométrique d'une résine positive déposée sur un substrat de pyrex, suivi d'une étape de gravure. L'or et le HfO_2 sont, quant à eux, des matériaux courants dans le domaine de l'optique et leur fabrication est bien maîtrisée. Enfin, le guide polymère est un matériau commercial dont les propriétés optiques (transparence, indice de réfraction à différentes longueurs d'ondes), rhéologiques (pour le dépôt) et chimiques (pour la densification) sont bien connues. Son dépôt est bien maîtrisé et permet d'obtenir des films d'épaisseur 50 μm et de surface lisse. Une efficacité globale de 61 % a été mesurée en éclairant le dispositif en faisceau focalisé ce qui correspond à des pertes à l'insertion de 2,15 dB. A titre de comparaison, d'autres dispositifs réalisés au sein du réseau d'excellence montrent des pertes globales sensiblement supérieures (pour ces dispositifs le couplage est fait par la tranche du guide et est pris en compte dans la valeur des pertes annoncées) : micro-miroir ablaté (3,6 dB), coupleur enfichable hors-plan (2,52 dB), micro-miroir en verre (5,1 dB).

Enfin les premières étapes de fabrication d'un deuxième dispositif comportant des réseaux et un guide multimode hybrides ont été franchies. Les premières caractérisations ont permis d'identifier

les paramètres à améliorer ou à modifier : rugosité de surface du guide multimode, qualité des bords des réseaux, choix du matériau diélectrique de haut indice. Dans l'avenir, le dispositif devrait pouvoir atteindre des efficacités plus importantes (de l'ordre de 70%) grâce à une meilleure prise en compte des paramètres opto-géométriques des différentes couches lors de la conception du dispositif.

On pourra retenir de ce travail le potentiel des hybrides pour la réalisation de dispositifs micro-optiques (propriétés optiques modulables, facilité de dépôt de couches sur différents substrats, possibilité de micro-structuration par voie optique et bonne tenue mécanique), même si beaucoup de développements restent à faire pour stabiliser les premières démonstrations. Enfin, le dispositif optique planaire pour les interconnexions sur courtes distances présenté dans ce manuscrit est original puisqu'à notre connaissance le couplage très efficace par réseau dans un guide d'onde multimode n'avait pas été démontré jusqu'ici.

LES ANNEXES

ANNEXE 1

Principe de la spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge peut être utilisée pour identifier des groupes fonctionnels présents dans l'échantillon à analyser et déterminer leur environnement. Les atomes dans la molécule ne sont pas statiques, mais vibrent autour de leur position d'équilibre. Chaque atome vibre avec une fréquence qui dépend de la masse, de la longueur et de la force de la liaison formée. Les vibrations moléculaires sont stimulées par des radiations électromagnétiques à la même fréquence que la fréquence naturelle de vibration de la liaison (entre $1,2 \cdot 10^{13}$ et $1,2 \cdot 10^{14}$ Hz) c'est-à-dire dans la région infrarouge du spectre électromagnétique. La relation entre la fréquence, la longueur d'onde, le nombre d'ondes et l'énergie est rappelée dans le tableau 1' :

Fréquences (ν) (Hz)	Longueur d'ondes (λ) (μm)	Nombre d'ondes (cm^{-1})	Energie (kJ)
$1,2 \cdot 10^{13}$	25	400	0,05
$1,2 \cdot 10^{14}$	2,5	4000	0,5

Tableau 1'. Relation entre fréquence, longueur d'ondes, nombre d'ondes et énergie

La fréquence, la longueur d'onde et l'énergie sont liées par la relation:

$$c = \nu \lambda \quad (2.5)$$

Où c : la célérité de la lumière ($3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$), ν : fréquence en Hz et λ : longueur d'onde en m

$$E = h \nu \quad (2.6)$$

Avec E : énergie et h : constante de planck ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$)

De nombreuses vibrations, supposées indépendantes, sont possibles et certaines sont montrées dans la figure 1.

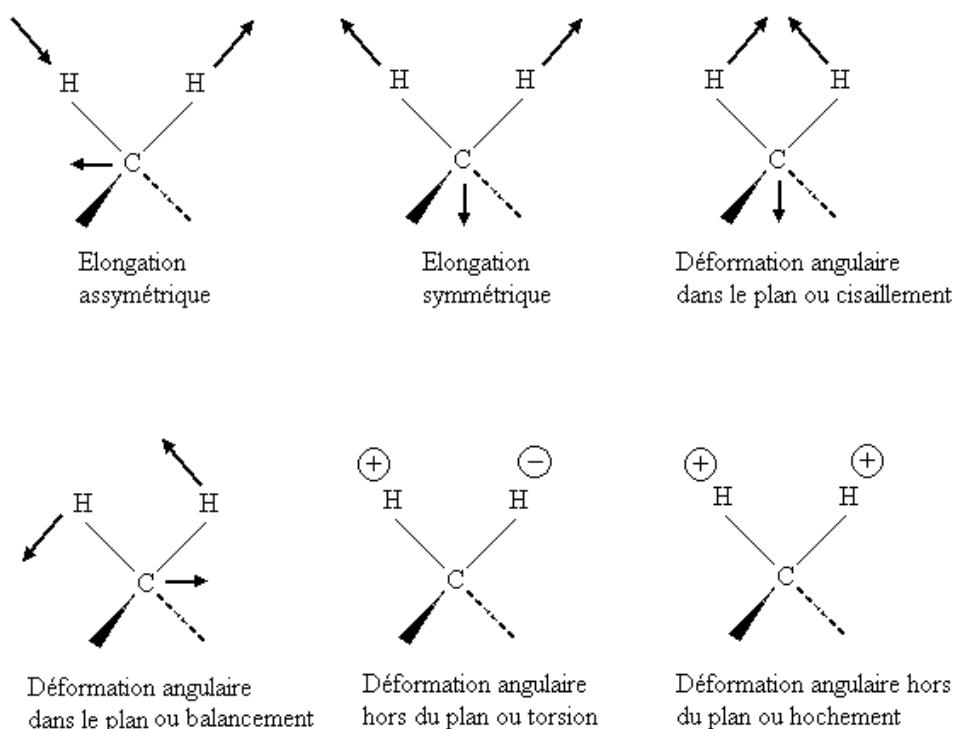


Figure 1. Quelques modes de vibrations

La figure 2 décrit schématiquement le spectromètre infrarouge (Spectrum One Perkin Elmer) disponible au laboratoire dont j'énumérerai les modules, de la source au détecteur. Le séparateur de faisceau est une lame dont la transmittance et la reflectance sont équivalentes. Il est utilisé pour générer et recombinaison des deux faisceaux de l'interféromètre. Le choix du matériau pour le séparateur de faisceau est conditionné par la gamme de longueur d'ondes que nous voulons étudier. Notre séparateur est en KBr et couvre une gamme étendue de 370 à 7800 cm^{-1} . La divergence du faisceau est limitée par une diaphragme (J-Stop) dont l'ouverture permet d'adapter la résolution spatiale de la mesure. Le spectromètre ne dispose pas d'une référence, il faudra donc acquérir une ligne de base (du substrat de silicium double poli dans notre cas) avant chaque analyse d'échantillons.

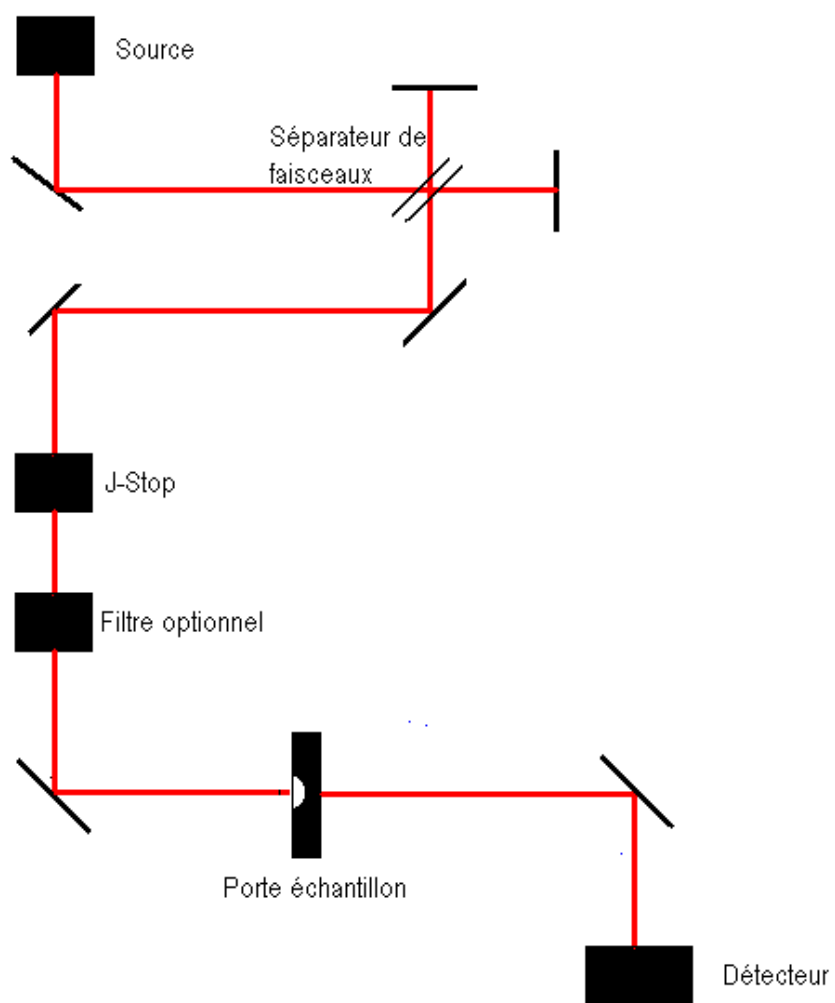


Figure 2. Le spectromètre infrarouge

La spectrométrie infrarouge permet d'étudier des échantillons sous forme de gaz, solide ou liquide. Dans notre cas, nous nous limitons à l'étude de films ou de liquides visqueux.

ANNEXE 2

Principe de la spectroscopie UV-Visible

Les rayonnements ultraviolets et visibles sont suffisamment énergétiques pour exciter les électrons de valence vers des états de plus haute énergie. Le domaine concerné s'étend sur la gamme de longueur d'ondes allant de 200 à 800 nm (l'UV lointain entre 80 et 200 nm étant moins accessible expérimentalement). Quand la lumière est absorbée par le matériau, les électrons de valence engagés dans les orbitales moléculaires passent de leur état stable (liant) à un état excité (anti-liant). La différence d'énergie entre deux niveaux électroniques est beaucoup plus importante que celle correspondant à l'excitation des vibrations moléculaires dans le domaine infrarouge. Les électrons de valence peuvent participer à l'un des trois types d'orbitales électroniques :

- simple liaison (orbitale σ)
- double ou triple liaison (orbitale π)
- Orbitale non liante

Les liaisons σ sont en général de plus basses énergies que les liaisons π . Quand une radiation électromagnétique est absorbée, une transition se produit d'une de ces orbitales à une orbitale d'énergie supérieure, c'est à dire une orbitale anti-liante, σ^* ou π^* . Les différences d'énergie entre les orbitales dépendent des atomes en présence et de la nature du système de liaison. Dans notre cas, trois types d'informations peuvent être déduites de l'étude spectroscopique des couches minces hybrides :

- la consommation de photo-amorceur sous insolation UV peut être suivie au cours du temps. Cet aspect sera illustré dans le chapitre suivant pour le cas d'une couche épaisse.
- La concentration en isopropoxyde de métal entraîne une évolution de la bande d'absorption qui sera discutée dans le paragraphe suivant.
- L'analyse quantitative de la transmission pour des applications optiques.

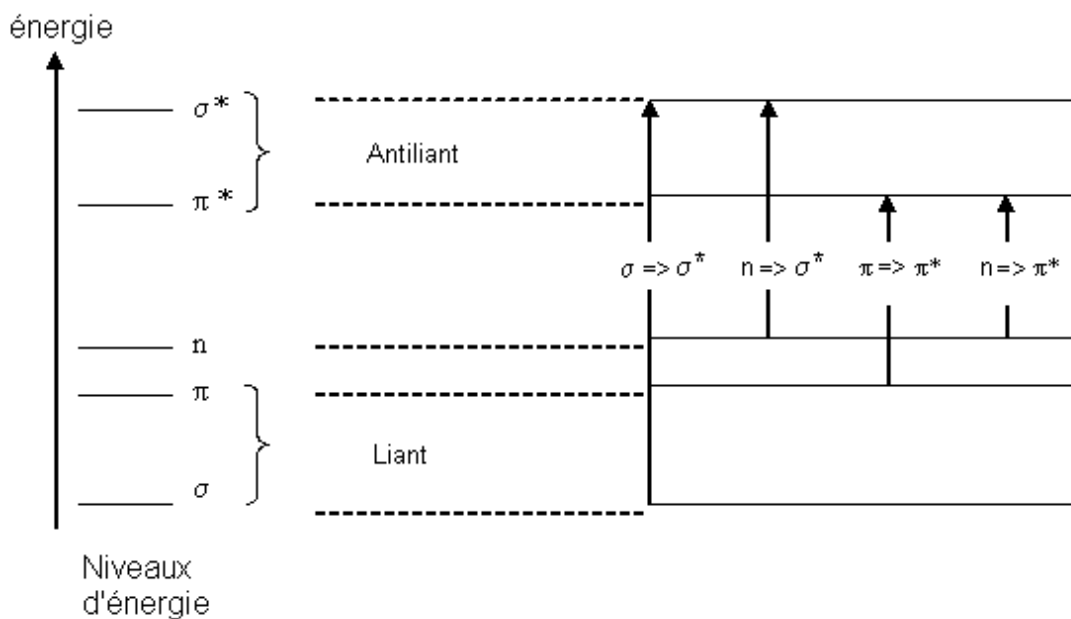


Figure 3. Transitions électroniques dans le spectre UV-Visible

Le spectromètre UV-Visible permet de détecter l'intensité de la radiation transmise à travers l'échantillon et de la comparer avec celle qui se propage dans l'air sur la voie de référence. La spectroscopie électronique est souvent utilisée pour une analyse quantitative de l'absorption ou de la transmission des matériaux. La loi de Beer Lambert exprime la variation de l'intensité lumineuse en fonction de la distance parcourue dans un milieu transparent ou peu absorbant. Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière émergente I décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur e du milieu absorbant augmente, suivant la loi : $I = I_0 \exp(-\alpha e)$, où α est une constante appelée coefficient d'absorption, caractéristique du milieu et de la longueur d'onde considérés. On définit également l'absorbance ou densité optique $A = \log(I_0/I)$ et la transmission $T = I / I_0$.

ANNEXE 3

La mesure de l'indice de réfraction par la spectroscopie des lignes noires (M-lines)

La mesure de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'un film mince peut se faire par le biais de l'optique guidée. Un guide d'ondes est constitué d'un film de matériau transparent d'indice et d'épaisseur donnés, entouré de deux milieux (substrat et superstrat) d'indices de réfraction inférieurs. La lumière peut se propager dans le guide si ses rayons subissent une réflexion totale aux interfaces film-substrat et film-superstrat. Parmi tous les angles d'inclinaison possibles des rayons lumineux dans le guide, certains correspondent à une condition de phase qui construit une interférence tout le long de l'axe de propagation : ce sont les modes guidés. Il y a donc un nombre limité de modes guidés.

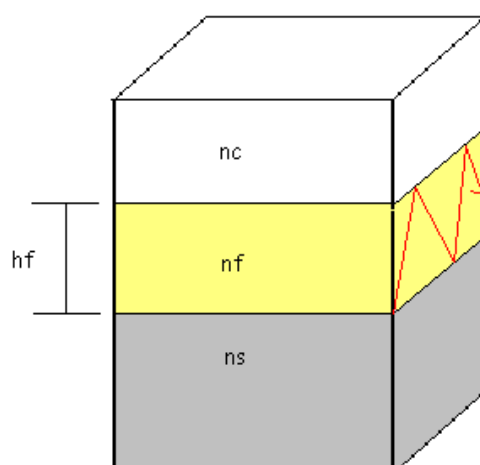


Figure 4. Schéma simple d'un guide

Les paramètres opto-géométriques du guide peuvent être déterminés en couplant un faisceau lumineux dans la couche mince par l'intermédiaire d'un prisme placé à sa surface. Le faisceau incident subit une réflexion totale sur la base du prisme. L'angle θ_p du faisceau lumineux sur la base du prisme détermine la vitesse de phase ($v_\phi = c/n_p \sin \theta_p$) de la lumière dans le prisme et dans le gap d'air compris entre le prisme et le guide d'ondes (où se propage une onde évanescente). Si cette vitesse v_ϕ est égale à la vitesse de phase d'un mode guidé ($v_m = c/n_g \sin \theta_m$ où n_g est l'indice du guide et θ_m est l'angle du rayon lumineux dans le guide avec la normale au guide), il y a un couplage important de la lumière dans le guide. Pour déterminer expérimentalement les paramètres du guide d'onde, il s'agit de repérer les

angles d'incidence sur le prisme (angles de synchronisme) pour lesquels la lumière peut se propager dans la couche sous forme de modes guidés [1].

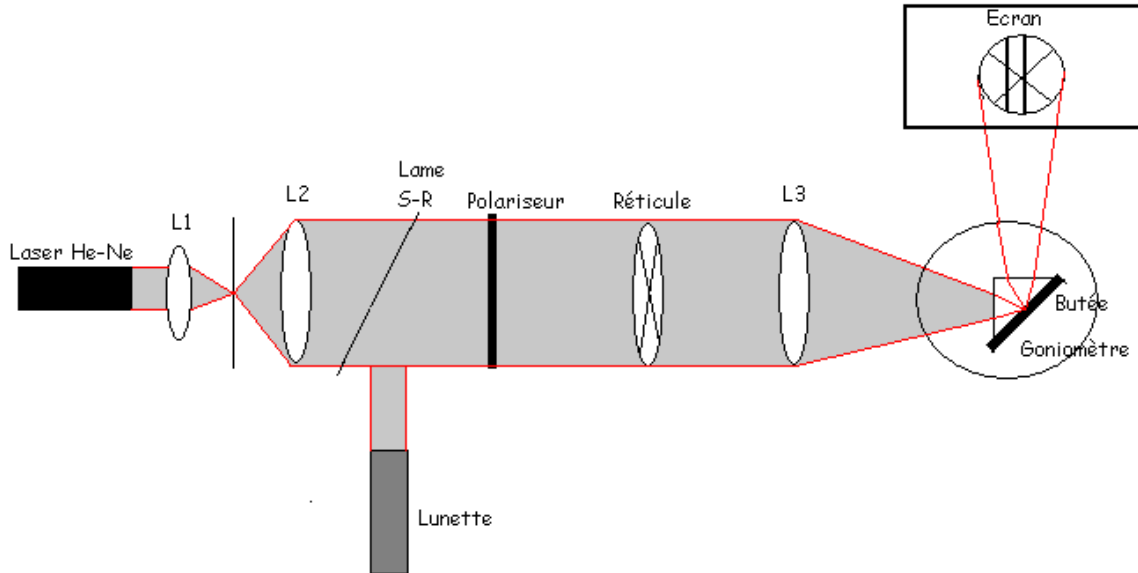


Figure 5. Principe de la mesure de l'indice de réfraction par l'optique guidée

La figure 5 représente un schéma du montage expérimental disponible au laboratoire, qui permet la mesure de l'indice de réfraction et de l'épaisseur des couches minces.

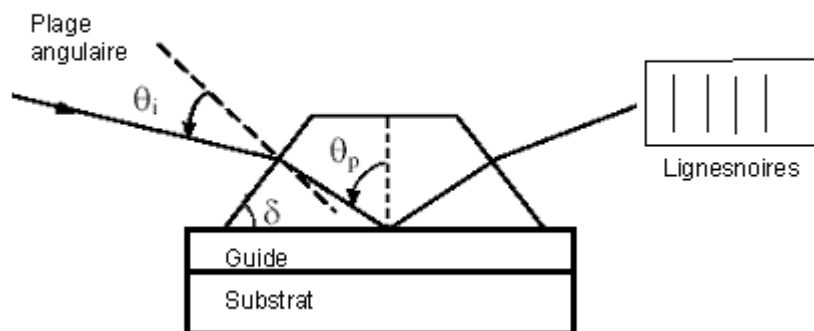


Figure 6. Zoom sur le prisme du dispositif de M-lines

Si la couche d'air entre le prisme et l'échantillon a une épaisseur qui permet le couplage de l'onde évanescente dans le guide, on observe une ligne noire dans le faisceau réfléchi sur la base du prisme. La ligne noire est connue comme « m-line », où m sert à indiquer l'ordre du mode excité. L'indice effectif N_m associé au mode guidé est relié à l'angle θ_m et à l'indice du guide : $N_m = n_g \sin \theta_m = n_p \sin \theta_p$. Les indices effectifs sont calculés à partir des angles de couplage mesurés θ_m et des paramètres (cf. figure 6) du prisme (δ et n_p) grâce à la relation suivante :

$$N_m = n_p \sin \theta_p$$

$$N_m = n_p \sin \theta_{pi} = n_o \sin \theta_m \cos \delta + \sin \delta \sqrt{(n_p^2 - n_o^2 \sin^2 \theta_m)} \quad (2.8)$$

L'indice et l'épaisseur du guide sont ensuite calculés en résolvant les équations de dispersion obtenues à partir des équations de propagation des champs électriques et magnétiques dans la structure. Si on considère un mode excité d'ordre m (entier positif ou nul) on a :

Pour une onde polarisée TE :

$$k_o w \sqrt{n_g^2 - n_e^2} - \arctan \left(\sqrt{\frac{n_e^2 - n_o^2}{n_g^2 - n_e^2}} \right) - \arctan \left(\sqrt{\frac{n_e^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_e^2}} \right) = m\pi \quad (2.9)$$

Et pour une onde polarisée TM :

$$k_o w \sqrt{n_g^2 - n_e^2} - \arctan \left(\frac{n_g^2}{n_o^2} \sqrt{\frac{n_e^2 - n_o^2}{n_g^2 - n_e^2}} \right) - \arctan \left(\frac{n_g^2}{n_e^2} \sqrt{\frac{n_e^2 - n_s^2}{n_g^2 - n_e^2}} \right) = m\pi \quad (2.10)$$

Avec n_g l'indice du guide, n_e l'indice du film, n_o l'indice de la couche supérieure ou de l'air, n_s l'indice du substrat, $k_o = 2\pi/\lambda$ et w , l'épaisseur du film. La résolution du système de deux équations à deux inconnues permet de calculer l'indice et l'épaisseur de la couche avec une précision d'autant meilleure que le nombre de modes est important. L'avantage de cette méthode est sa précision qui peut être de l'ordre 10^{-4} sur les valeurs de l'indice de réfraction du guide, compte tenu des incertitudes sur les différents paramètres intervenant sur la mesure (indice du prisme, géométrie du prisme et la précision de la mesure de l'angle d'incidence sur la face d'entrée du prisme).

Le choix du matériau du prisme est influencé par l'indice du matériau à étudier. Nous avons utilisé un prisme de LiNbO_3 ($n=2,141@632,8$) qui permet d'étudier l'indice de réfraction de tous les échantillons

hybrides quelque soit leur composition chimique à une longueur d'onde de 632,8 nm. Les calculs d'indices et d'épaisseur sont réalisés grâce au programme « cm » conçu au sein du laboratoire.

[1] **N. Hendrickx, J. Van Erps, T. Alajoki, H. Thienpont, P. Van Daele, N. Destouches, D. Blanc, J. Franc, O. Parriaux**, « Toward Low cost coupling structures for short distance optical interconnections », EMPC, Oulu, Finland, 2007

ANNEXE 4

Les propriétés mécaniques des films hybrides

Je rapporte ici, une étude faite en collaboration avec le Dr A. Last et l'Ecole centrale de Lyon, à laquelle j'ai participé.

Introduction

Les nouveaux matériaux pour les systèmes optiques incitent à la recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés mécaniques améliorées. Les matériaux hybrides organique-inorganiques synthétisés à température ambiante par voie sol-gel combinent les avantages des polymères organiques (facilité de mise en œuvre, poids léger, bonne résistance à l'impact) avec des caractéristiques des oxydes inorganiques (dureté, transparence...), les rendant particulièrement adaptés aux substrats en plastiques qui ne supportent pas des températures élevées (densification facile par traitement UV ou thermique inférieur à 80°).

Les applications envisagées sont des revêtements durs et transparents pour des systèmes optiques ou encore pour l'industrie ophtalmique. Bien que plusieurs études aient été consacrées aux matériaux organo-silicate [1-5], les propriétés des nanocomposites comprenant un deuxième alkoxyde de métal n'ont pas été totalement étudiées [6,8]. Ici, on s'intéresse aux propriétés mécaniques du silicate organo-modifié comprenant différentes quantités de précurseur de zirconium. Le module d'Young et la dureté ont été mesurés par nanoindentation et les conclusions ont été rapprochées de la structure microscopique du matériau. Les résultats obtenus ont ensuite été comparés aux mesures déjà rapportées dans la littérature.

Mesures expérimentales de H et E*

Pour étudier les propriétés mécaniques de ces couches minces, la combinaison des trois produits suivants ; (a) méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS), (b) propoxyde de Zirconium (Zr) et de (c) l'acide méthacrylique (MAA) a été choisie. La synthèse de ces nanocomposites organo-minéraux a été décrite précédemment dans la partie I. Deux solutions ont été préparées dans des proportions molaires a:b:c de 10:1:1 (échantillon noté SiZr1) et 10:4:4 (échantillon noté SiZr4) afin d'étudier l'influence de la concentration en alkoxyde de métal sur les propriétés physiques du matériau.

Les films ont été déposés par la méthode du trempage-retrait sur des substrats de PMMA, en supposant que les propriétés mécaniques du substrat soient proches de celles du film hybride. Les films ont été traités sous une lampe à vapeur de mercure utilisant tout le spectre UV (avec un maximum à 365 nm) sous une densité de puissance de 500 mW/cm². L'épaisseur de 15 µm a été mesurée au profilomètre mécanique (Dektak Veeco) et a été choisie de sorte que la profondeur de

l'empreinte soit inférieure à $1/10^{\text{ème}}$ de l'épaisseur du film assurant ainsi des mesures indépendantes du substrat. Les valeurs moyennes de rugosités (R_a) ont été mesurées sur des longueurs de scans de 50 et 500 μm et donnent respectivement 1 et 4 nm pour les échantillons SiZr1. Ces valeurs sont très proches de celles mesurées sur un substrat de PMMA vierge (respectivement 2 et 4 nm). On observe également que les rugosités sont plus importantes pour les échantillons SiZr4 puisque pour les mêmes longueurs de scans de 50 et 500 μm on trouve des rugosités moyennes de 5 et 40 nm respectivement (tableau 2').

Longueur de scans	50 μm	500 μm
Ra du PMMA vierge	2 nm	4 nm
Ra d'un film de SiZr1 de 15 μm	1 nm	4 nm
Ra d'un film de SiZr4 de 15 μm	5 nm	40 nm

Tableau 2'. Récapitulatif des valeurs de rugosité moyenne R_a pour différents films et substrat. Les films ont été caractérisés par un Nanoindenteur MTS NanoXP™ équipé d'une pointe Berkovitch en diamant de forme pyramidale.



Figure 7. Photographie optique d'un substrat de PMMA (a), d'un film de SiZr1 d'épaisseur 15 μm (b) et d'un film de SiZr4 d'apaisseur 15 μm (c) après des tests de nanoindentation avec des charges de 15 mN, 450 mN et 450 mN respectivement

La figure 7 compare les images d'indents (surface de 150 μm x 110 μm) sur du PMMA et sur deux films de SiZr1 et SiZr4. Ces indents ont été observés au microscope optique après une charge maximale de 15 mN, correspondant à une profondeur d'indentation de 2 μm pour le PMMA et après ne charge de 450 mN, correspondant à des profondeurs de 9 μm et 8,5 μm pour les films hybrides SiZr1 et SiZr4 respectivement. L'observation visuelle (figure 7) montre déjà le caractère très élastique des revêtements hybrides, étant donné que la marque de la pointe de l'indenteur est difficilement visible après décharge. On notera également que l'empreinte est plus visible avec le film contenant une quantité plus importante de zirconium. Le comportement élastique a été confirmé par

l'observation des courbes de charge-décharge enregistrées pour le substrat de PMMA et pour les deux films hybrides (Figure 8).

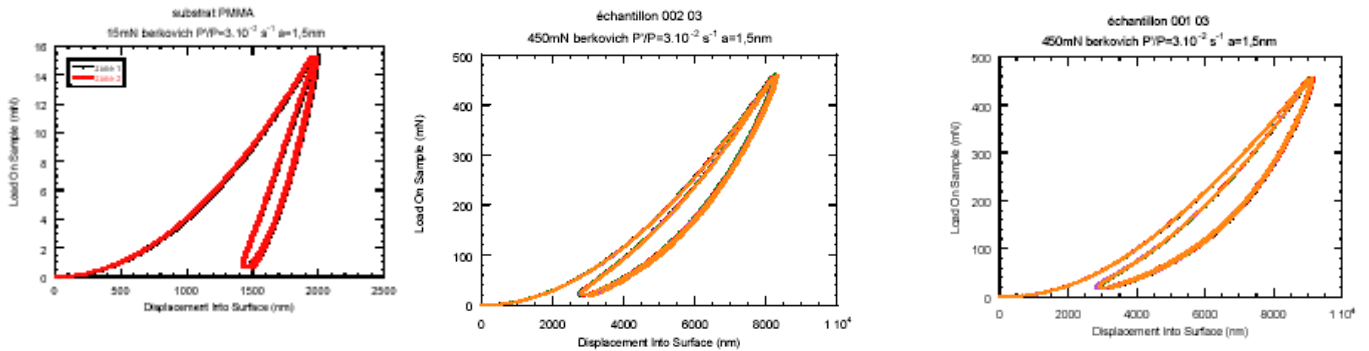


Figure 8. Courbes de charge-décharge pour le substrat de PMMA (a), d'un film de SiZr1 de 15 μm (b) et d'un film de SiZr4 de 15 μm (c)

Dans le cas des deux indents de SiZr, les courbes de charge-décharge sont très proches l'une de l'autre, avec seulement une légère empreinte résiduelle de pénétration une fois que la pointe a été complètement enlevée.

La figure 9 ci-dessous montre L'évolution de la dureté et du module d'Young E^* calculés en mode dynamique. Cinq courbes d'indentation ont été superposées sur chacun des graphiques pour démontrer la bonne répétabilité des tests. Un gradient des propriétés mécaniques est clairement observable sur chacune des courbes. Dans le cas du SiZr1, un facteur 3 est observé entre la dureté mesurée à 100 nm de la surface ($H \sim 100 \text{ MPa}$) et à 3 μm de la surface ($H \sim 350 \text{ MPa}$). En dessous de cette profondeur, la dureté diminue graduellement. Le module d'Young E^* a une valeur stable jusqu'à une profondeur de 3 μm ($E^* \sim 4,6 \text{ GPa}$) puis diminue graduellement jusqu'à la valeur du module d'Young du substrat (3,8 GPa). Un cas similaire est observé pour les couches de SiZr4. Un facteur de 1,5 est mesuré entre la dureté mesurée à 100 nm de la surface ($H \sim 300 \text{ MPa}$) et à 4 μm de la surface ($H \sim 430 \text{ MPa}$). En dessous de cette profondeur, la dureté diminue graduellement. Le module d'Young E^* diminue graduellement de $E^* \sim 6 \text{ GPa}$ à 100 nm de la surface jusqu'à la valeur de E du substrat. Les valeurs de E^* et H pour le substrat de PMMA sont respectivement $3,8 \pm 0,2 \text{ GPa}$ et $174 \pm 4 \text{ MPa}$ [9].

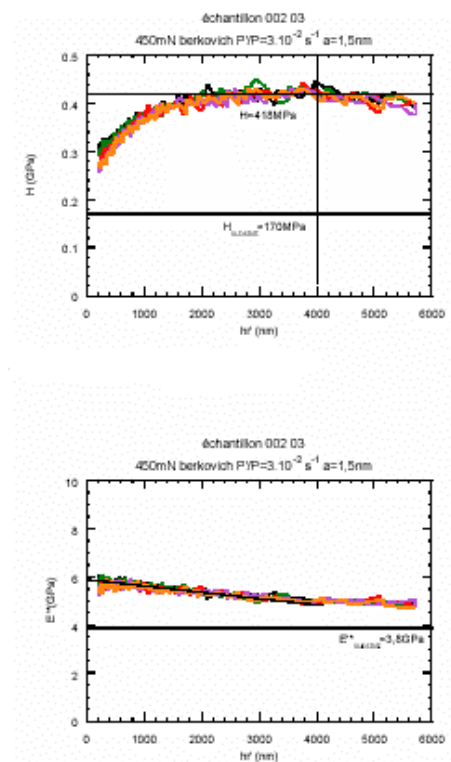


Figure 9. Evolution de la dureté et du module avec la déformation plastique pour la couche de SiZr1 de 15 μm (a) et la couche SiZr4 de 15 μm (b)

Il a été montré par de nombreux auteurs que les propriétés mécaniques des matériaux organique-inorganiques dépendaient de nombreux paramètres incluant le rapport et la nature des précurseurs organiques et inorganiques, de l'interaction entre les constituants, des paramètres de synthèse (pH, catalyse, solvant) et les paramètres de préparation du films (dépôt, densification). L'influence de ces paramètres joue sur la nanostructure du matériau ce qui explique l'incohérence des résultats disponibles dans la littérature dans laquelle on trouve de forte différence dans les courbes de charge-décharge et les valeurs des constantes mécaniques [4].

Parmi les données disponibles, le tableau 3' récapitule les valeurs de H et de E* de revêtement à bas méthacrylate déposé sur un substrat d'époxy mesurées selon la même technique (nanoindentation). Il est important de prendre en compte la nature du substrat et l'épaisseur de la couche avant de pouvoir conclure. Par ailleurs, il a été démontré que les valeurs de E et de H sont plus grandes lorsque des monomères spécifiques ont été ajoutés à la solution pour augmenter la réticulation.

Composition du matériau	Epaisseur du film	Substrat	Post-traitement	Dureté H (MPa)	Module Elastique E (GPa)	Refs
GPTMS/TMOS /Al	1 μm	PMMA	Thermique	140-275		[1]
GPTMS/TEOS (20/80)	1.42 μm	Verre/acier inoxydable	Thermique	500	8	[2]
GPTMS/TEOS	2 - 5 μm	PC	Thermique	100 - 2000	2 - 8	[3]
MAPTMS/MMA /TEOS	2 μm	Verre	Thermique	390 (25wt% SiO ₂) 540 (50wt% SiO ₂)	8 (25wt% SiO ₂) 9 (50wt% SiO ₂)	[4]
MAPTMS/SiO ₂ + organic monomers	15 - 70 μm	PC	UV	103 - 1092	1.88 - 11.48	[5]
MAPTMS/Ti		Si	Thermique	138 - 198	4.78 – 4.98	[6]
MAPTMS/Zr 10/1	14.5 μm	Si	Thermique + UV	370	1.6	[7]
MAPTMS/Zr	15 μm	PMMA	UV	337 -440	3.8 - 6	Ce travail
PMMA				185	4 - 5	Ce travail

Tableau 3'. Valeurs de H et E mesurées par nanoindentation sur des films hybrides

Les propriétés mécaniques relevées dans cette étude montre la forte interaction et la bonne miscibilité entre les constituants organiques et inorganiques. D'après les autres études répertoriées, on suppose que la répartition du zirconium dans la matrice silicate est homogène et sous la forme de cluster d'échelle nanométrique liés aux chaînes hybrides silicates principales via la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec les groupes méthacrylate du MAPTMS. La basse teneur en eau utilisée dans ce procédé de synthèse mène à la formation de clusters oxo-polymère-titane de petites tailles qui peuvent réagir avec le constituant organique environnant. La séparation macroscopique entre les phases organiques et inorganiques est empêchée par les parties acrylates restantes liées par covalence au Si ou au centre des métaux de transition des réseaux de siloxanes et d'oxyde de métal. Les liaisons fortes contribuent à la dureté des films. L'effet de renforcement des particules inorganiques est clairement démontré quand on compare H et E pour les deux échantillons SiZr1 et SiZr4. Enfin, le gradient des propriétés mécaniques observé entre la surface et 3 μm en dessous de la surface a été attribué à une réticulation non homogène de la partie supérieur du film et à l'influence de substrat de PMMA. La présence de molécule d'oxygène qui diffuse dans la partie supérieur de la

couche empêche la conversion complète des groupes méthacrylate et implique une surface moins bien polymérisée que dans la partie profonde de la couche [9].

Perspectives

Les précédents travaux ont montré le caractère élastique des matériaux hybrides organique-inorganiques comprenant deux alkoxydes de métal. Nous avons étudié les propriétés mécaniques de films hybrides contenant un alkoxyde de zirconium. Nous proposons par la suite d'étudier :

- Des films hybrides contenant un alkoxyde de titane de même composition que le matériau utilisé pour la fabrication des réseaux de diffraction (rapport molaire Si:Ti:MAA de 10:1:2). Par souci de comparaison, les films auraient une épaisseur de 15 μm déposés par trempage-retrait et traités de la même façon que précédemment. Nous pourrions apporter des précisions sur les propriétés mécaniques de nos réseaux de diffraction.
- Des films hybrides SiZr_4 de 40 μm correspondant à la composition et à l'épaisseur des films épais synthétisés pour la fabrication de guide d'onde multimodes.

- [1] **T. H. Lee, E. S. Kang and B. S. Bae**, Sol-Gel Sci. Technol., 27 (2003) 23.
[2] **M. A. Robertson, R. A. Rudkin, D. Parsonage and A. Atkinson**, J. Sol-Gel Sci. Technol., 26 (2003) 291.
[3] **P. Etienne, J. Phalippou and R. Sempere**, J. Mater. Sci., 33 (1998) 3999.
[4] **F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes and C. Sanchez**, J. Mater. Chem., 15 (2005) 3787.
[5] **V. A. Soloukhin, W. Posthumus, J. C. M. Brokken-Zijp, J. Loos and G. DeWith**, Polymer, 43 (2002) 6169.
[6] **M. Xiong, S. Zhou, L. Wu, B. Wang and L. Yang**, Polymer, 45 (2004) 8127.
[7] **S. Etienne-Calas, A. Duri and P. Etienne**, J. Non-Cryst. Solids, 344 (2004) 60.
[8] **H. Krug and H. Schmidt**, New J. Chem. 18 (1994) 1125.
[9] **K. Saravanamuttu, X. M. Du, S. I. Najafi, M. P. Andrews**, Can. J. Chem. 76 (1998) 1717.

ANNEXE 5

Table pour le guide polymère EPOCLAD ($n=1,568$ @ 850 nm)

numéro du mode	n_{em}	θ_1	θ_{iw}	θ_{iair}
0	1,56797696	89,6894039	0,82301259	1,29054848
1	1,56790784	89,3788055	0,82048676	1,28658739
2	1,56779265	89,0682025	0,81627704	1,27998557
3	1,56763138	88,7575927	0,81038345	1,27074306
4	1,56742403	88,4469737	0,80280598	1,25885988
5	1,5671706	88,1363434	0,79354466	1,24433606
6	1,56687109	87,8256993	0,78259948	1,22717165
7	1,56652551	87,5150393	0,76997046	1,2073667
8	1,56613385	87,204361	0,75565763	1,18492127
9	1,56569611	86,8936621	0,73966098	1,15983541
10	1,56521229	86,5829404	0,72198054	1,1321092
11	1,5646824	86,2721936	0,70261633	1,10174269
12	1,56410643	85,9614193	0,68156837	1,06873597
13	1,56348438	85,6506154	0,65883667	1,03308912
14	1,56281625	85,3397794	0,63442126	0,99480219
15	1,56210204	85,0289091	0,60832216	0,95387529
16	1,56134176	84,7180021	0,58053938	0,91030847
17	1,5605354	84,4070563	0,55107294	0,86410181
18	1,55968296	84,0960693	0,51992287	0,81525538
19	1,55878444	83,7850387	0,48708918	0,76376925
20	1,55783984	83,4739623	0,45257187	0,70964346
21	1,55684917	83,1628377	0,41637098	0,65287808
22	1,55581242	82,8516626	0,3784865	0,59347312
23	1,55472959	82,5404348	0,33891844	0,53142863
24	1,55360069	82,2291519	0,2976668	0,46674461
25	1,5524257	81,9178115	0,25473159	0,39942106
26	1,55120464	81,6064113	0,2101128	0,32945795
27	1,5499375	81,2949491	0,16381041	0,25685524
28	1,54862428	80,9834223	0,11582441	0,18161286
29	1,54726499	80,6718288	0,06615478	0,10373073
30	1,54585961	80,3601662	0,01480148	0,02320873
31	1,54440816	80,0484321	-0,03823552	-0,05995329

32	1,54291063	79,7366241	-0,09295626	-0,14575551
33	1,54136703	79,4247399	-0,14936082	-0,23419815
34	1,53977734	79,1127771	-0,20744924	-0,32528144
35	1,53814158	78,8007334	-0,26722161	-0,4190057
36	1,53645974	78,4886063	-0,32867801	-0,51537124
37	1,53473182	78,1763935	-0,39181854	-0,61437846
38	1,53295783	77,8640926	-0,45664332	-0,71602778
39	1,53113776	77,5517012	-0,52315246	-0,82031969
40	1,5292716	77,2392169	-0,59134612	-0,92725472
41	1,52735938	76,9266373	-0,66122443	-1,03683348
42	1,52540107	76,6139599	-0,73278758	-1,14905663
43	1,52339668	76,3011824	-0,80603576	-1,26392489
44	1,52134622	75,9883023	-0,88096917	-1,38143907
45	1,51924968	75,6753172	-0,95758803	-1,50160002
46	1,51710706	75,3622247	-1,03589259	-1,6244087
47	1,51491837	75,0490222	-1,11588312	-1,74986615
48	1,51268359	74,7357074	-1,19755991	-1,87797346
49	1,51040274	74,4222777	-1,28092327	-2,00873186
50	1,50807581	74,1087307	-1,36597353	-2,14214263
51	1,50570281	73,7950639	-1,45271106	-2,27820717
52	1,50328372	73,4812749	-1,54113624	-2,41692697
53	1,50081856	73,167361	-1,63124949	-2,55830365
54	1,49830732	72,8533199	-1,72305124	-2,70233892
55	1,49575	72,539149	-1,81654199	-2,84903461
56	1,4931466	72,2248457	-1,91172222	-2,99839267
57	1,49049713	71,9104076	-2,00859248	-3,15041519
58	1,48780158	71,5958321	-2,10715334	-3,30510437
59	1,48505995	71,2811166	-2,2074054	-3,46246256
60	1,48227224	70,9662585	-2,3093493	-3,62249224
61	1,47943846	70,6512554	-2,41298572	-3,78519606
62	1,47655859	70,3361046	-2,51831539	-3,95057681
63	1,47363265	70,0208035	-2,62533905	-4,11863742
64	1,47066063	69,7053496	-2,73405752	-4,28938101
65	1,46764254	69,3897401	-2,84447162	-4,46281086
66	1,46457836	69,0739725	-2,95658226	-4,63893043
67	1,46146811	68,7580441	-3,07039036	-4,81774336
68	1,45831178	68,4419523	-3,18589691	-4,99925347
69	1,45510938	68,1256944	-3,30310293	-5,1834648

ANNEXE 6

Table pour le guide hybride (n=1,529 @ 850 nm)

numéro du mode	n_{em}	θ_1	θ_{iw}	θ_{iair}
0	1,52896308	89,6018516	-0,61799182	-0,944934
1	1,52885233	89,2036984	-0,62214214	-0,95128035
2	1,52866775	88,8055356	-0,62905936	-0,96185762
3	1,52840934	88,4073584	-0,63874348	-0,97666585
4	1,52807709	88,0091619	-0,65119452	-0,9957051
5	1,52767101	87,6109414	-0,6664125	-1,01897545
6	1,52719109	87,2126921	-0,68439744	-1,04647698
7	1,52663734	86,814409	-0,70514938	-1,07820982
8	1,52600976	86,4160875	-0,72866836	-1,11417411
9	1,52530835	86,0177226	-0,75495442	-1,15437001
10	1,5245331	85,6193096	-0,78400763	-1,19879772
11	1,52368403	85,2208436	-0,81582803	-1,24745746
12	1,52276111	84,8223198	-0,85041572	-1,30034951
13	1,52176437	84,4237333	-0,88777076	-1,35747418
14	1,52069379	84,0250793	-0,92789327	-1,4188318
15	1,51954938	83,6263528	-0,97078335	-1,48442278
16	1,51833113	83,2275492	-1,01644113	-1,55424758
17	1,51703906	82,8286633	-1,06486676	-1,62830672
18	1,51567315	82,4296905	-1,11606039	-1,70660076
19	1,5142334	82,0306257	-1,17002221	-1,78913037
20	1,51271983	81,6314641	-1,22675242	-1,87589627
21	1,51113242	81,2322007	-1,28625126	-1,96689929
22	1,50947118	80,8328307	-1,34851897	-2,06214032
23	1,5077361	80,433349	-1,41355583	-2,16162037
24	1,50592719	80,0337508	-1,48136216	-2,26534057
25	1,50404445	79,6340311	-1,55193831	-2,37330214
26	1,50208788	79,2341848	-1,62528464	-2,48550644
27	1,50005747	78,834207	-1,70140157	-2,60195495
28	1,49795323	78,4340927	-1,78028957	-2,72264931
29	1,49577516	78,0338369	-1,86194912	-2,8475913
30	1,49352325	77,6334344	-1,94638078	-2,97678287
31	1,49119751	77,2328804	-2,03358512	-3,11022614

32	1,48879794	76,8321696	-2,12356281	-3,24792341
33	1,48632454	76,4312971	-2,21631452	-3,3898772
34	1,4837773	76,0302576	-2,31184101	-3,53609019
35	1,48115623	75,6290462	-2,41014311	-3,68656532
36	1,47846133	75,2276575	-2,51122168	-3,84130576
37	1,47569259	74,8260865	-2,61507768	-4,0003149
38	1,47285002	74,424328	-2,72171211	-4,1635964
39	1,46993362	74,0223767	-2,83112609	-4,33115421
40	1,46694338	73,6202274	-2,94332077	-4,50299254
41	1,46387931	73,217875	-3,05829741	-4,67911593
42	1,46074141	72,815314	-3,17605736	-4,8595292
43	1,45752968	72,4125393	-3,29660204	-5,04423753
44	1,45424411	72,0095454	-3,41993299	-5,23324645

Résumé

Bien que les interconnexions optiques sur de longues distances soient supplantées depuis longtemps par leurs homologues électriques, la fabrication tout optique d'interconnexions sur courtes distances n'a pas encore été achevée en raison de la difficulté à les intégrer de manière simple et rentable sur des cartes de circuits imprimés.

Les structures de couplage sont les éléments clés de ces dispositifs d'interconnexion sur courtes distances car d'une part elles peuvent limiter significativement l'efficacité globale des composants et d'autre part, représentent la majeure partie de leur prix. Nous avons choisi de travailler avec des couplages à réseaux qui ont l'avantage d'être compatible avec les technologies planaires existantes ainsi qu'avec une production en série. Dans ce manuscrit, nous proposons de fabriquer et de caractériser un démonstrateur tout optique comprenant deux réseaux résonnants agissant comme les portes d'entrée et de sortie de la lumière propagée dans un guide d'ondes multimode. Son design est original et permet théoriquement d'atteindre une efficacité de 90 %.

Dans le cadre d'un réseau d'excellence européen en micro-optique (NEMO), nous avons comparé l'efficacité de deux démonstrateurs fabriqués sur le même principe. Le premier utilise des matériaux commerciaux pour la fabrication des réseaux de diffraction et du guide d'ondes multimode tandis que le second utilise des matériaux innovants (tels que les matériaux hybrides organo-minéraux) ainsi que des procédés développés au laboratoire Hubert Curien.

Abstract

Although optical links have supplanted their electrical counterparts in long distance high rate transmission communications, the predicted transition to all optical interconnections at the board level has not happened yet. One of the reasons is that it turned out to be more difficult than expected to integrate optical interconnections in an easy and cost effective way into or onto a board. In short distance optical interconnections, coupling structures are key elements as they significantly limit the overall efficiency of the components and represent the major part of the cost of an interconnection circuit. Diffraction grating couplers are bound to play an increasingly important role in miniaturised systems as they bring reduced weight and size, and have the advantage of being compatible with wafer or board scale batch planar manufacturing processes. In this work, the fabrication process and the characterisation of a simple coated platform composed of two resonant gratings that allow light propagation in a highly multimode polymer waveguide are described. Its design is original and might enable to theoretically reach 90% efficiency.

In the framework of the European network of excellence in Micro-Optic (NEMO), the abilities of two demonstrators fabricated according to the same schema have been compared : one uses commercial materials for the fabrication of diffraction gratings and waveguide whereas another one uses innovating materials like hybrid organic-inorganic materials and processes developed in the Hubert Curien Laboratory.